



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E
ENGENHARIA DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

EDISON LUIZ OTTO

**ESTUDO DA VIABILIDADE DE UMA PROPOSTA
EXPERIMENTAL PARA A DESSOLVENTIZAÇÃO DO
FARELO DE SOJA**

**Florianópolis/SC
julho de 2009**

EDISON LUIZ OTTO

**ESTUDO DA VIABILIDADE DE UMA PROPOSTA
EXPERIMENTAL PARA A DESSOLVENTIZAÇÃO DO
FARELO DE SOJA**

Dissertação de mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Selene M. A. Guelli Ulson de Souza

Co-orientador: Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza

**Florianópolis/SC
julho de 2009**

EDISON LUIZ OTTO

**ESTUDO DA VIABILIDADE DE UMA PROPOSTA
EXPERIMENTAL PARA A DESSOLVENTIZAÇÃO DO
FARELO DE SOJA**

Dissertação de mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Florianópolis/SC, julho de 2009.

Profa. Dra. Selene M. A. Guelli Ulson de Souza
Orientadora

Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson
de Souza
Co-orientador

Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto
Coordenador do CPGENQ

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Selene M. A. Guelli Ulson de Souza

Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza

*“Há três espécies de cérebros: uns entendem por si próprios;
os outros discernem o que os primeiros entendem;
e os terceiros não entendem nem por si próprios nem pelos outros.”*

Niccolo Maquiavel

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora Profa. Dra. Selene M. A. Guelli Ulson de Souza, pela infinita paciência e confiança.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza, pelo apoio.

Aos colegas do LABSIN e do LABMASSA, pelo auxílio.

Ao acadêmico Fábio Gauer, pela ajuda na realização das corridas experimentais.

Aos meus pais, por tudo que representam para mim.

Ao meu irmão Flavio, pela agradável companhia, conversa, música, estudo e direção ao longo das incontáveis viagens noturnas semanais de ida e volta à Floripa.

À maninha Maria Eloiza, pela boa companhia e pelos pernoites em seu apartamento.

À Perdigão, por ter me permitido ausentar nos dias de aula na UFSC.

À Miriam e ao Wild, que ficaram em segundo plano enquanto eu trabalhava nesta dissertação.

A Deus, por tudo o que tenho e, principalmente, por tudo o que sou.

RESUMO

Este trabalho apresenta uma proposta experimental para a determinação do conteúdo de hexano presente em farelos de soja, remanescente do processo de extração de óleo de uma unidade industrial. É proposta uma montagem experimental para levantamento das isotermas de equilíbrio para hexano em farelo de soja, utilizando-se dos princípios da termodinâmica, observando a pressão resultante antes e após a exposição de uma amostra de farelo de soja ao hexano gasoso em ambiente com temperatura controlada. Foi apresentado um modelo matemático desenvolvido por Cardarelli *et al.* (2002) utilizado para a modelagem do fenômeno da dessolventização do farelo de soja, de acordo com o qual o conteúdo de hexano decresce com o aumento da temperatura e aumenta drasticamente com o aumento da atividade de hexano. Esta modelagem está baseada em balanço de massa e equações descrevendo o fluxo de solvente na partícula e através do dessolventizador, tendo sido apresentados os resultados obtidos por Cardarelli *et al.* (2002) a partir da simulação numérica e é apresentada também a análise das influências dos vários parâmetros sobre a retenção de solvente. Foi utilizado um procedimento estatístico para avaliar a significância dos resultados obtidos pela metodologia experimental proposta, tendo sido aplicado o critério de Chauvenet. Os dados de equilíbrio obtidos foram utilizados para montagem das isotermas pelo modelo de Henry. Observou-se que há coerência física para as três isotermas traçadas. Apesar de ter se buscado uma metodologia experimental robusta, de baixo custo, de fácil implementação e operação na unidade industrial, foi constatado que, devido às grandes flutuações obtidas nos valores da massa de hexano adsorvida no farelo de soja, a metodologia experimental proposta neste trabalho apresenta oportunidades de melhorias, visando obter o rígido controle de parâmetros como teor de umidade na amostra, temperatura, além da utilização de métodos mais precisos para adição do hexano e medição de sua concentração, como métodos cromatográficos.

Palavras-chave: Farelo de soja; Dessolventização; Proposta experimental.

ABSTRACT

This work presents an experimental proposal for the determination of the hexane content present in soybean meal, obtained of the oil extraction process of an industrial unit. This work's objectives to build the experimental equipment to obtain the equilibrium isotherms for hexane in soybean meal, using the principles of thermodynamics, observing the resulting pressure before and after exposure of a sample of soybean meal to hexane gas in a temperature-controlled environment. It was presented a mathematical model developed by Cardarelli et al. (2002) used for modeling the desolventization phenomenon of soybean meal, according with which the content of hexane decreases with increasing temperature and increases dramatically with the increasing hexane activity. This modeling is based on mass balance equations describing the flow of solvent through the particle and DT, and it is presented the results obtained by Cardarelli et al. (2002) using this numerical simulation. Also it is presented the analysis of the influences of various parameters on the retention of solvent. A statistical procedure was used to evaluate the significance of the results obtained by the experimental methodology proposed, having been applied the approach of Chauvenet. The equilibrium data obtained were used for assembly of the model of Henry isotherm and was observed that the three isotherms obtained have physical consistency. In spite of this work to have looked for a robust experimental methodology, of low cost, with easiness of implementation and operation in industrial unit, it was verified that, due to the great fluctuations obtained in the values of the hexane mass adsorbed in soybean meal, the experimental method proposed in this work presents opportunities for improvement seeking to obtain the rigid control of parameters as humidity of the samples, temperature, besides the use of more accurate methods for addition of hexane and measuring its concentration, as chromatographic methods.

Keywords: Soybean meal; Desolventization; Experimental proposal.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Produtores mundiais de Soja	26
Figura 2 - Instalação de um DTDC DeSmet	34
Figura 3 - DTDC DeSmet - Forma construtiva	34
Figura 4 - Dessolventizador-Tostador-Secador-Resfriador (DTDC). ...	35
Figura 5 - DDD-Down Draft Desolventizer	36
Figura 6 - DDD-Corrente de arraste	36
Figura 7 - Secador de farelo	37
Figura 8 - Classificação das isothermas	40
Figura 9 - Montagem de sorção dinâmica para medição de isothermas..	48
Figura 10 - Comparativo de adsorção de hexano em farelos de girasol, soja e canola a diferentes temperaturas.....	49
Figura 11 - Representação esquemática do leito de dessolventização com vista ampliada das partículas de farelo.	55
Figura 12 - Efeito da dispersão axial na concentração do solvente da fase vapor e partículas sólidas como função da altura adimensional do leito.	61
Figura 13 - Efeito da velocidade do sólido, v_s , no solvente retido pelas partículas de farelo como função da altura adimensional do leito	63
Figura 14 - Efeito da temperatura de dessolventização, T , no solvente retido pelas partículas de farelo como função da altura adimensional do leito	64
Figura 15 - Retenção do solvente por diferentes fases na partícula sólida como função da altura adimensional do leito.	65
Figura 16 - Efeito do tamanho da partícula, r_p , no solvente retido pelas partículas de farelo como função da altura adimensional do leito	66
Figura 17 - Efeito da porosidade do no leito, ε_b , no solvente retido pelas partículas de farelo como função da altura adimensional do leito	67
Figura 18 - Vasos não-flangeado (E) e flangeado (D)	69
Figura 19 - Cesto de tela no interior do vaso flangeado.....	70
Figura 20 - Válvulas, conexões e mangueiras utilizadas.....	71
Figura 21 - Configuração de montagem 1	75
Figura 22 - Configuração de montagem 2	76
Figura 23 - Pressão de vapor do hexano pela equação de Antoine.	79

Figura 24 - Distribuição Gaussiana do Volume do Vaso Flangeado	80
Figura 25 - Distribuição Gaussiana do volume do vaso não-flangeado	81
Figura 26 - Influência da Temperatura na medição do volume dos vasos.....	81
Figura 27 - Influência da Pressão na medição do volume dos vasos	82
Figura 28 - Influência da temperatura na medição dos volumes com nitrogênio.....	83
Figura 29 - Influência da pressão na medição dos volumes com nitrogênio.....	84
Figura 30 - Adsorção em função da pressão relativa	86
Figura 31 - Constante de Henry em função da temperatura.....	87

LISTA DE TABELAS E QUADROS

Tabela 1 - Perdas de hexano em uma planta de extração de acordo com análises das diferentes fontes efluentes.	37
Tabela 2 - Parâmetros para a equação de GAB para adsorção de hexano	50
Tabela 3 - Condições operacionais típicas e valores de parâmetros usados nas simulações	60
Tabela 4 - Critério de Chauvenet para rejeição de valor medido	73
Tabela 5 - Caracterização físico-química da lâmina de soja desengordurada.....	78
Tabela 6 - Resumo do tratamento estatístico da medição dos volumes dos vasos.....	80
Tabela 7 - Dados estatísticos da medição dos volumes dos vasos.	82
Tabela 8 - Comparativo dos resultados de volume sem e com amostra	84
Tabela 9 - Dados de adsorção selecionados	85
 Quadro 1 - Composição da Soja.....	 25
Quadro 2 - Balanço de Oferta e Demanda para soja grão, em milhares de toneladas	28
Quadro 3 - Dados comparativos do complexo soja.....	29
Quadro 4 - Propriedades físico-químicas do Hexano.....	32

SIMBOLOGIA E NOMENCLATURA

- a = área de contato vapor-sólido por unidade de volume (m^{-1})
 a_h = atividade de hexano
 C_0 = concentração inicial de adsorbato na fase fluida (mg/L)
 C_e = concentração de equilíbrio do soluto na fase fluida (mg/L)
 C_{eq} = concentração de equilíbrio de adsorbato (mg/L)
 C_{ref} = qualquer concentração de equilíbrio da fase líquida (mg/L)
 c_i = concentração de solvente na fase vapor (mg/L)
 $C_{i,L}$ = concentração inicial nos microporos no interior da partícula (mg/L)
 $C_{i,rp}$ = concentração na fase vapor na superfície da partícula (mg/L)
 C e K = constantes de adsorção tidas como energias de interação das moléculas adsorvidas
 D_{eff} = difusividade do soluto nas partículas sólidas (cm^2/s)
 D_{ax} = coeficiente de dispersão (cm^2/s)
 H = conteúdo de hexano em base seca (g/100g)
 H_m = conteúdo de hexano em base seca na saturação dos sítios ativos de adsorção (monocamada) (g/100g)
 K = constante de equilíbrio de adsorção (adimensional)
 K_h = constante de Henry
 K_F = constantes relacionadas à capacidade de adsorção, características para cada sistema
 K_L = constante de equilíbrio de adsorção (L/mg) ou constante de Langmuir
 n = intensidade de adsorção, característica para cada sistema
 $n_{s,z}$ = massa de solvente por unidade de volume e tempo que sai da partícula na posição z (g/[cm^3s])
 P = pressão total (Pa)
 P_h^{sat} = pressão de saturação (Pa)
 P_v = pressão externa à partícula (Pa)
 q_e = quantidade de soluto adsorvido na fase sólida (mg/g)
 q_m = quantidade máxima de soluto adsorvido para uma monocamada completa (mg/g)
 q_s = retenção mássica de solvente na fase sólida (mg/g)
 q_a = retenção mássica de solvente na fase líquida (mg/g)
 $\langle q_t \rangle$ = concentração média total de solvente contido nas partículas (mg/g)
 r_p = raio da partícula (m)
 R = constante dos gases ideais (L.atm/K.gmol)
 R_L = parâmetro de equilíbrio adimensional

R^2 = coeficiente de correlação
 t = tempo (s)
 T = temperatura (K)
 T_{ex} = temperatura de extração (K)
 T_{bp} = temperatura de ebulição do solvente (K)
 T_v = temperatura externa à partícula (K)
 v_s = velocidade do sólido (m/s)
 v_v = velocidade do vapor (m/s)
 z = posição ao longo do leito (m)
 V = volume (L)
 X_w = teor de umidade do sólido
 w = fração mássica residual de óleo
 W = massa de adsorvente (g).
 y_h = fração molar de hexano na fase gás
 ΔG° = energia livre de Gibbs padrão (J gmol⁻¹)
 ΔH° = entalpia padrão (J gmol⁻¹)
 ΔS° = entropia padrão (J gmol⁻¹ K⁻¹)
 ΔH_c e ΔH_K = diferenças entre as entalpias de adsorção molar da monocamada e da multicamada e entre a multicamada e o solvente puro (J gmol⁻¹)

Letras Gregas

ϕ_h^{sat} = coeficiente de fugacidade do hexano na saturação
 ϕ_h^v = coeficiente de fugacidade da mistura gasosa
 ε_p = porosidade das partículas
 ε_b = porosidade do leito
 ρ_s = densidade do sólido (g/cm³)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	21
1.1 Justificativas.....	21
1.2 Objetivos	22
1.2.1 Gerais	22
1.2.2 Específicos	22
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1 Soja.....	24
2.1.1 Composição.....	25
2.1.2 Cultivo, produção e aplicações.....	25
2.1.3 Industrialização da Soja	29
2.1.3.1 O Solvente	31
2.1.3.2 Dessolventização.....	32
2.1.3.3 Secagem	36
2.1.3.4 Perdas de Solvente	37
2.2 Adsorção	39
2.2.1 Tipos de Isotermas de Adsorção	40
2.2.2 Modelos de Isotermas.....	41
2.2.2.1 Isoterma de Henry	41
2.2.2.2 Isoterma de Langmuir	42
2.2.2.3 Isoterma de Freundlich.....	43
2.2.2.4 Isoterma de Langmuir-Freundlich.....	43
2.2.2.5 Isoterma de BET.....	44
2.2.2.6 Isoterma de Radke-Prausnitz.....	44
2.2.3 Interpretação de Isotermas.....	45
2.2.4 Formulação de Modelos para a Cinética de Adsorção	45
2.2.5. Termodinâmica do Processo de Adsorção.	46
2.3 Isotermas de Dessorção para a Dessolventização.....	47
2.4 Descrição do fenômeno de dessolventização	51
2.5 Modelagem Matemática do Processo de Dessolventização	53
2.5.1 Desenvolvimento do modelo.....	54
2.5.2 Hipóteses do modelo	56
2.5.3 Estratégia de Solução	59
2.5.4 Resultados da Simulação.....	61
2.5.4.1 Efeito da dispersão axial.....	61
2.5.4.2 Efeito da velocidade do sólido seco, v_s	62
2.5.4.3 Efeito da Temperatura de Dessolventização, T.....	63

2.5.4.4 Efeito da composição das partículas	64
2.5.4.5 Efeito do tamanho de partícula, r_p	65
2.5.4.6 Efeito da porosidade do leito, ϵ_b	66
3 MATERIAIS E MÉTODOS	68
3.1 Montagem do experimento	68
3.2 Farelo de soja	71
3.3 Hexano	72
3.4 Vácuo	72
3.5 Critério de Exclusão.....	72
3.6 Procedimento	74
3.6.1 Determinação do volume dos vasos.....	74
3.6.2 Determinação do volume específico da amostra sólida.	75
3.6.3 Determinação da capacidade de adsorção de hexano pela amostra sólida.	76
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	78
4.1 Volume dos vasos	79
4.2 Determinação do volume específico	83
4.3 Determinação da Adsorção	85
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES	88
REFERÊNCIAS	90
APÊNDICES	94
Apêndice A - Medição do volume do vaso flangeado.....	94
Apêndice B - Medição do volume do vaso não-flangeado	98
Apêndice C - Determinação do volume específico - Sem amostra .	102
Apêndice D - Determinação do volume específico - com amostra .	104
Apêndice E - Determinação da Adsorção.....	107

1 INTRODUÇÃO

1.1 Justificativas

O complexo soja movimenta no Brasil uma cifra considerável e gera muitos empregos em toda a cadeia produtiva na pesquisa, passando pelas fábricas de equipamentos agrícolas e industriais, insumos, e serviços, pela indústria de processamento direto e indireto, transporte, e aplicações. Em cada etapa vai agregando valor e distribuindo renda que movimenta toda nossa economia.

Atualmente no Brasil a produção do farelo de soja, antes centrada na alimentação animal, está cada vez mais voltada para a alimentação humana, exigindo para tanto cuidados adicionais relacionados à qualidade e segurança alimentar.

Além disso, considerando que a industrialização da soja utiliza-se de artifício tecnológico que exige emprego de solvente orgânico, volátil e inflamável, há o fator risco aos colaboradores e instalações que deve ser controlado, e toda possível rota de escape de solvente precisa estar constantemente mantida em condições ótimas para minimizar estes riscos, propiciando um ambiente de trabalho com condições de segurança em níveis adequados.

Mesmo o solvente que, sem representar risco pela pequena concentração, normalmente é perdido pelo fluxo do farelo merece atenção, pois seu paradeiro é a atmosfera e, a busca da sustentabilidade passa necessariamente pela identificação e o controle de todas as formas de agressão ao meio-ambiente, não aceitando como normal aquilo que pode ser tratado num verdadeiro desenvolvimento sustentável.

O cenário do mercado das *commodities* exige da companhia a competência na administração dos custos de seus processos, com vistas à competitividade sem descuidar da qualidade. Para crescer em competitividade, é necessário estudar cada etapa dos processos, identificando os fenômenos que ali ocorrem e, por meio do conhecimento científico aplicado, implementar melhorias visando sempre sua otimização.

Para que isso não fique apenas na retórica dos belos discursos são necessárias ações coordenadas embasadas no conhecimento teórico, de forma a tratar de forma eficaz e também eficiente todos os principais fatores e variáveis envolvidas nos processos. Neste aspecto a Engenharia Química tem papel fundamental e também a responsabilidade na busca

constante pela otimização dos processos industriais, reunindo todos os fatores numa combinação favorável ao homem, à natureza e à economia.

1.2 Objetivos

1.2.1 Gerais

Este trabalho tem por objetivo o estudo da viabilidade de uma proposta experimental para a dessolventização de farelos de soja em condições controladas.

1.2.2 Específicos

Verificar modelos matemáticos na literatura para a modelagem do fenômeno da dessolventização do farelo de soja.

Propor uma montagem experimental para levantamento das isothermas de equilíbrio para hexano em farelo de soja.

Avaliar a confiabilidade do experimento montado por meio de corridas experimentais e obtenção de dados de equilíbrio.

Aplicar ferramentas estatísticas para o tratamento dos dados obtidos.

Construir as isothermas de equilíbrio para o sistema e ajustar modelos de isothermas de equilíbrio para o hexano em farelo de soja aos resultados experimentais.

Esta dissertação foi elaborada em cinco capítulos, conforme descrito a seguir:

CAPÍTULO 2: Revisão Bibliográfica

Neste capítulo são apresentados, além do histórico da evolução do cultivo da soja, também dados econômicos relativos ao complexo produtivo e etapas da industrialização da soja. É abordado o fenômeno da adsorção e os modelos de isothermas. Com base na literatura é apresentada uma metodologia para determinação das isothermas e também a modelagem matemática do processo da dessolventização do farelo.

CAPÍTULO 3: Materiais e Métodos

Neste capítulo é apresentada uma proposta de montagem experimental e respectiva metodologia para determinação das isotermas de equilíbrio de adsorção de hexano em farelo de soja medido através de um método baseado nos princípios da termodinâmica.

CAPÍTULO 4: Resultados e Discussão

É apresentado o resultado de caracterização física e bromatológica do farelo de soja desengordurado. É elaborado o gráfico da pressão de vapor do hexano com base na Equação de Antoine. Os resultados dos ensaios realizados são apresentados e discutidos neste capítulo. É aplicada uma ferramenta estatística para rejeição de dados experimentais duvidosos.

CAPÍTULO 5: Conclusões e Sugestões

São apresentadas neste capítulo as principais conclusões obtidas neste trabalho, bem como as sugestões de melhoria para a montagem experimental proposta.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Soja

A soja, que hoje é cultivada, é muito diferente dos seus ancestrais, que eram plantas rasteiras que se desenvolviam na costa leste da Ásia, principalmente ao longo do rio Yangtse, na China. Sua evolução começou com o aparecimento de plantas oriundas de cruzamentos naturais entre duas espécies de soja selvagem que foram melhoradas por cientistas da antiga China. As primeiras citações do grão aparecem no período entre 2883 e 2838 aC, quando a soja era considerada um grão sagrado, ao lado do arroz, do trigo, da cevada e do milheto. Um dos primeiros registros do grão está no livro "Pen Ts'ao Kong Mu", que descrevia as plantas da China ao Imperador Sheng-Nung. Para alguns autores, as referências à soja são ainda mais antigas, remetendo ao "Livro de Odes", publicado em chinês arcaico.

Até aproximadamente 1894, término da guerra entre a China e o Japão, a produção de soja ficou restrita à China. Apesar de ser conhecida e consumida pela civilização oriental por milhares de anos, só foi introduzida na Europa no final do século XV, como curiosidade, nos jardins botânicos da Inglaterra, França e Alemanha.

Na segunda década do século XX, o teor de óleo e proteína do grão começou a despertar o interesse das indústrias mundiais. No entanto, as tentativas de introdução comercial do cultivo do grão na Rússia, Inglaterra e Alemanha fracassaram, provavelmente, devido às condições climáticas desfavoráveis (EMBRAPA, 2009a).

Diversos outros registros históricos indicam que a soja "amarela" foi inicialmente plantada na Estação Agrônômica de Campinas, em 1891, para teste como planta forrageira. As primeiras estatísticas revelando a utilização de soja para produção de grãos no Brasil datam de 1941, no Estado do Rio Grande do Sul, que produziu, em 640 ha de área cultivada, 450 toneladas, com um rendimento médio de 700 kg/ha (VERNETTI, 1983).

No Estado do Paraná, a soja foi introduzida por agricultores gaúchos que emigraram para o sudoeste e então para o oeste do Estado. A partir da década de 70, a cultura da soja evoluiu significativamente nos estados produtores, não só no Sul, mas também nos estados do Centro-Oeste do Brasil.

Com o desenvolvimento de novos cultivares adaptados às diferentes regiões agroclimáticas do País, o Brasil tornou-se o segundo maior produtor mundial de soja.

2.1.1 Composição

O Quadro 1 (KAGAWA, 1995) apresenta a composição média da soja.

Vitaminas [/100g]					Carboidratos [g/100g]	
A [u]	E [mg]	B1 [mg]	B2 [mg]	Niacina [mg]	Açúcares	Fibras
12	1,8	0,83	0,3	2,2	23	4
Minerais [mg/100g]						
Ca	P	Fe	Na	K	Mg	Zn Cu
240	580	9,4	1	1.900	220	3,20 0,98
Diversos [/100g]				Fibra Alimentar* (g/100g)		
Energia [Kcal]	Umidade [g]	Proteínas [g]	Lipídios [g]	Solúvel **	Insolúvel **	Totais
417	11	38	19	1,8	15,3	17,1

*A fibra alimentar é constituída pelo teor das fibras propriamente ditas e pelo teor dos carboidratos insolúveis.

**Solubilidade em água.

Quadro 1 - Composição da Soja (KAGAWA, 1995)

2.1.2 Cultivo, produção e aplicações

A soja é uma das principais fontes de proteína e óleo vegetal do mundo. Ela tem sido cultivada comercialmente e utilizada nas alimentações humana e animal por milênios.

A soja é amplamente cultivada em vários países do mundo. Os principais produtores mundiais são os Estados Unidos, o Brasil, a Argentina e a China. No Brasil, as principais áreas produtoras estão nas regiões Centro-oeste e Sul do País.

Os Estados do Mato Grosso, Paraná, Rio Grande do Sul e Goiás são os principais produtores de soja do Brasil. A produção comercial de

soja está sendo ampliada, também, nas regiões Norte e Nordeste do Brasil.

A soja no Brasil é predominantemente utilizada para o processamento do grão em óleo e proteína. O país produziu 58,7 milhões de toneladas em 2008, 23,8 milhões de toneladas de grãos foram exportados e 31,5 milhões de toneladas foram destinados ao processamento no parque industrial brasileiro.

A proteína processada é em sua maioria utilizada como suplemento protéico na ração animal. Esse farelo é torrado/aquecido ao ponto de inativar os fatores antinutricionais naturalmente presentes na soja (inibidor de tripsina, estaquiase, rafinose, fitato). O Brasil consumiu em torno de 11 milhões de toneladas e exportou outros 13 milhões de toneladas de farelo de soja.

Os Estados Unidos e o Brasil são os maiores fornecedores desta matéria-prima no mercado mundial, conforme demonstrado na Figura 1 (USDA, 2004).

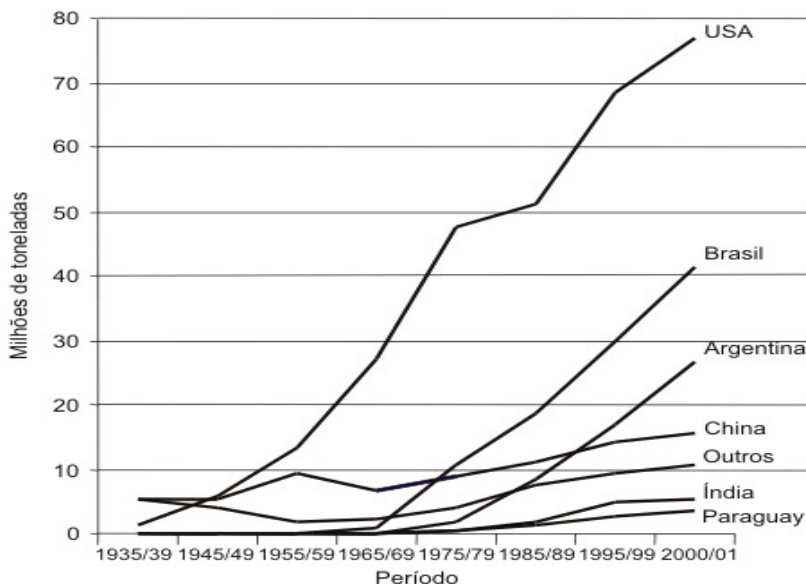


Figura 1 - Produtores mundiais de Soja

Fonte: USDA (2004)

Outras aplicações para a proteína vêm sendo desenvolvidas e dentre elas pode-se citar seu emprego na alimentação humana, compondo hambúrgueres, biscoitos, pães, sorvetes e bombons. Por se

tratar de fonte protéica com propriedades funcionais e de baixo custo, o seu uso é crescente.

O óleo de soja é amplamente utilizado pela população brasileira, consumido diretamente ou em alimentos processados, como a margarina. O Brasil produziu em torno de 6 milhões de toneladas de óleo de soja em 2008 e apenas 2,5 milhão de toneladas foi exportado (ABIOVE, 2009).

Outra aplicação que vem se destacando é como fonte alternativa de combustível. O biodiesel de soja vem sendo testado por instituições de pesquisa, como a EMBRAPA, e em algumas capitais já há frotas de ônibus utilizando combustível composto com biodiesel (EMBRAPA, 2009b).

No Quadro 2 (ABIOVE, 2009) são apresentados os balanços de oferta e demanda do complexo soja no Brasil.

A soja representa no Brasil o maior volume de safra, 60 milhões de toneladas, seguida do milho com 58 milhões de toneladas (CONAB, 2009). Isso fornece a dimensão da movimentação econômica que representa esta cultura.

GRÃO	2009/10(p)	2008/09	2007/08	2006/07	2005/06	2004/05	2003/04	2002/03	2001/02	2000/01
Estoque Inicial	1.991	2.027	2.289	1.220	779	1.124	294	341	429	459
Produção	57.400	59.936	58.726	56.942	53.053	50.085	51.875	42.769	39.058	34.127
Importação	50	83	108	40	352	364	1.124	1.100	849	799
Sementes - Perdas/Front.	2.700	2.700	2.700	2.500	2.700	2.650	2.500	2.000	1.700	1.600
Exportação	24.800	24.514	23.805	24.768	22.389	18.952	19.987	16.074	15.522	11.778
Processamento	31.600	31.895	31.511	28.756	29.728	28.914	27.796	25.842	22.773	21.578
Estoque Final	1.500	1.991	2.027	2.289	1.220	779	1.124	294	341	429
FARELO	2009/10(p)	2008/09	2007/08	2006/07	2005/06	2004/05	2003/04	2002/03	2001/02	2000/01
Estoque Inicial	764	862	864	818	773	862	622	358	460	438
Produção	24.100	24.164	24.111	22.021	22.910	22.212	21.407	20.040	17.699	16.831
Importação	100	113	111	193	186	178	288	372	213	119
Consumo Interno	11.600	11.845	11.325	9.944	9.163	8.411	7.878	7.569	7.211	7.066
Exportação	12.600	12.530	12.899	12.224	13.889	14.068	13.577	12.579	10.803	9.861
Estoque Final	764	764	862	864	818	773	862	622	358	460
ÓLEO	2009/10(p)	2008/09	2007/08	2006/07	2005/06	2004/05	2003/04	2002/03	2001/02	2000/01
Estoque Inicial	252	291	311	272	275	202	170	114	253	195
Produção	6.050	6.187	6.047	5.512	5.709	5.549	5.349	4.959	4.369	4.111
Importação	50	8	101	26	3	14	47	110	66	111
Consumo Interno	4.350	4.098	3.647	3.238	3.120	3.050	2.962	2.936	2.935	3.015
Exportação	1.750	2.136	2.521	2.261	2.595	2.442	2.402	2.076	1.639	1.148
Estoque Final	252	252	291	311	272	275	202	170	114	253

(p) Previsão - 02 de julho de 2009.

Nota - Os dados acima se referem ao ano comercial, que se inicia em fevereiro e se encerra em janeiro.

Quadro 2 - Balanço de Oferta e Demanda para soja grão, em milhares de toneladas (ABIOVE, 2009).

No Quadro 3 (USDA, 2004; CONAB, 2009), são apresentados alguns dados econômicos que relatam bem este cenário.

	Mundo	América Latina	EUA	Brasil	MT	PR
Produção [milhões de toneladas]	189,12	89,84	65,80	49,71	15,01	10,03
Área plantada [milhões de ha]	87,81	37,95	29,27	21,24	5,15	3,93
Produtividade [Kg/ha]	2.154	2.367	2.250	2.340	2.915	2.552
Custo de produção [US\$ /saca 60kg]			12,00	9,00		
Valor movimentado [US\$ bilhões/ano]	215			30		

Quadro 3 - Dados comparativos do complexo soja (USDA, 2004; CONAB, 2009).

2.1.3 Industrialização da Soja

De acordo com Thomas (2003), até a década de 80, a preparação da soja para extração por solvente era feita por laminação, visando à obtenção de flocos de espessura de 0,25 mm, com resistência mecânica apropriada e características adequadas para a extração. Mas depois, na preparação, foi incorporada a etapa de extrusão, visando à obtenção de aglomerados expandidos, que melhoram as características de extração da matéria-prima.

O processo usado atualmente segue a seguinte ordem:

Pesagem - Antes de entrar na preparação, a soja é pesada para possibilitar o controle de consumo de matéria-prima e acompanhamento dos índices do processo.

Limpeza - É operação importante para a qualidade dos produtos e segurança dos equipamentos.

Secagem - Quando a soja não está no teor ideal de umidade, deverá ser secada.

Trituração - o grão é quebrado em aproximadamente 8 partes por meio de cilindros ranhurados que giram em sentidos opostos em diferentes rotações. A distância entre os rolos determina o tamanho das partículas.

Descascamento ou descorticação - tem por objetivos:

- Aumentar a capacidade de extração, pois as cascas possuem pouco óleo;
- Reduzir o óleo retido no farelo;
- Controlar o teor de fibras.

Cozimento - tem por finalidade dar à matéria-prima certa plasticidade para permitir a laminação posterior, ajustar a umidade da matéria-prima para a formação posterior de flocos de resistência mecânica apropriada, provocar a liberação do óleo, coagulação de certos componentes protéicos solúveis no óleo.

Laminação - visa à obtenção de flocos com espessura na faixa de 0,25mm e 0,35mm, com superfície média de $1,5\text{cm}^2$ por floco. O laminador possui dois cilindros lisos com rotações diferentes e sentidos opostos, e o distanciamento entre eles é ajustado por meio de pressão hidráulica. Segundo NAVARRO (2002), a laminação é a etapa fundamental do acondicionamento para extração pois a espessura dos flocos e seu tamanho vão determinar a velocidade de extração, percolabilidade, retenção estática e drenabilidade.

Extrusão - foi inventada na década de 70 no Brasil pelo Engenheiro Químico Carlos Sorgi e por Ary Pocay, atuais diretores da empresa Tecnal e foi aplicada em larga escala pela primeira vez nos EUA em 1976. Ao final dos anos 80, mais de 60% dos grãos de soja eram extraídos usando o processo de extrusão. O extrusor, também chamado de “expander” tem função de transformar a matéria-prima da forma laminar em um meio poroso mais denso e com maior permeabilidade e extratibilidade. Nele, a soja floculada é fortemente comprimida pelo helicóide enquanto recebe injeção de vapor, que penetra nas partículas aquecendo-as e condensando. A pressão aumenta e atinge seu ponto máximo perto da zona de descarga onde é abruptamente liberada. Com isso a água evapora-se e promove a formação de uma massa porosa, expandida.

Extração - De acordo com Thomas (2003), existem três tipos básicos de processos utilizados na fabricação do óleo: prensagem, misto e solvente contínuo.

a) O processo de prensagem utiliza prensas de alta pressão com chapas de metal que comprimem a matéria-prima, extraindo dela o óleo. Por consumir muita energia e mão-de-obra e deixar um alto residual de óleo, está praticamente em desuso.

b) O processo denominado misto descontínuo combina prensagem e solvente. Tem melhor rendimento deixando menos óleo no farelo e consome menos energia.

c) A extração por solvente é o processo mais eficiente pois aumenta o rendimento de óleo, proporcionando economia de energia, de solvente e de mão-de-obra.

De acordo com NAVARRO (2002), no extrator, a massa laminada ou extrusada se submete à lavagem com solvente, com o objetivo de separar o óleo. As variáveis que afetam a qualidade do processo de extração são: estrutura (tamanho, textura, forma), espessura e umidade da massa; temperatura e pressão do extrator; pureza, vazão e temperatura do solvente; relação solvente-lâminas; e tempo de retenção.

O hexano é hoje o solvente mais empregado na extração de óleos comestíveis, apesar de ser inflamável. Outros solventes utilizados na prática industrial são o heptano e o tricloroetileno; os alcoóis são utilizados na extração em países da Ásia Oriental. O registro da primeira patente, na França, em 1856, estabelece que o solvente utilizado no processo de extração:

- a) Não poderá deixar vestígios de gosto ou cheiro, tanto no óleo como no farelo extraído;
- b) Não deverá ser tóxico (venenoso) ou causar tais efeitos;
- c) Deverá separar-se do óleo e do farelo, através de temperaturas não muito elevadas, para não prejudicar esses dois produtos, e oferecer a possibilidade de sua recuperação;
- d) Não poderá agredir o material utilizado na construção da instalação;
- e) Não deverá misturar-se com água;
- f) Não deverá ser inflamável.

2.1.3.1 O Solvente

O hexano comercial é um solvente alifático obtido a partir de destilação de frações do petróleo. Uma das características principais deste produto é possuir alto poder extrativo e rápida evaporação, com curva de destilação estreita.

De acordo com a Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico (FISPQ, 2009), o Hexano Grau Alimentício tem as propriedades físico-químicas apresentadas no Quadro 4.

Estado Físico	Líquido
Cor	Incolor
Odor	Suave
Ponto de fusão	-96 °C
Ponto de ebulição	68 °C a 101,325 kPa (760 mm Hg)
Temperatura de auto-ignição	225 °C
Ponto de fulgor	-35 °C (vaso fechado)
Limites de explosividade no ar	
Superior (LSE)	6,9 %
Inferior (LIE)	1,2 %
Pressão de vapor	0,42 kgf / cm ² a 37,8°C
Densidade de vapor	2,9
Densidade do líquido (água=1)	0,672
Viscosidade	0,45 cSt a 25°C
Taxa de evaporação	6 (acetato de n-butila = 1)
Solubilidade em solventes orgânicos	Solúvel em vários (álcool, clorofórmio etc.)
Solubilidade na água	Desprezível

Quadro 4 - Propriedades físico-químicas do Hexano (FISPQ, 2009)

2.1.3.2 Dessolventização

O dessolventizador-tostador (DT) serve ao propósito de remover o solvente do farelo, de forma que este possa ser utilizado diretamente como ingrediente em composições para alimentação animal ou humana.

Um dessolventizador-tostador consiste em um conjunto de compartimentos cilíndricos empilhados, cada um deles com fundo aquecido por vapor. Nos pratos superiores o solvente é evaporado por simples aquecimento em atmosfera seca. Vapor direto é aplicado nos compartimentos inferiores e remove a maior parte do solvente residual do farelo.

O farelo desengordurado vindo do extrator contém de 20 a 45% de solvente em peso, dependendo do material. O farelo precisa ser dessolventizado, secado e resfriado. Existe dessolventizador-tostador (DT), como o da DeSmet (2009), que tem a forma de vaso vertical único com vários estágios e é capaz de pré-dessolventizar, dessolventizar, tostar, secar e resfriar o farelo, sendo chamado de DTDC - “Desolventizer-Toaster Dryer-Cooler”.

Pré-dessolventização

Na seção de pré-dessolventização, o hexano é evaporado por aquecimento indireto pelos pratos aquecidos. Na seção de dessolventização, a maior parte do hexano é evaporado enquanto o vapor direto condensa.

Tostagem e “Stripping”

Na seção de tostagem e “stripping” é usada uma combinação de vapor direto e indireto para remover o restante de solvente ao mesmo tempo em que tosta o farelo.

Como ele passa pelo farelo, o vapor fornece o calor específico e fluxo de gás para remover os traços finais de solvente do farelo.

Nos pratos acima, o vapor condensa no farelo, fornecendo o calor latente para vaporizar o azeótropo solvente-água e para aquecer o farelo de 65°C para 100°C. 3kg de vapor condensado aquecem cerca de 100kg de farelo.

A quantidade de vapor que condensa é diretamente proporcional à quantidade de solvente presente no farelo: um kg de vapor de água que condensa evapora entre 6 e 7 kg de hexano.

O propósito da seção de pré-dessolventização (PD) é evaporar uma quantidade de hexano antes que o farelo entre em contato com o vapor direto, reduzindo assim a umidade do farelo.

Na Figura 2 (DESMET, 2009) é possível observar a movimentação por guindaste para instalação de um equipamento Dessolventizador Tostador Secador Resfriador (DTDC) que permite se ter a noção de, tamanho do equipamento e, na Figura 3 (DESMET, 2009) pode-se identificar a forma construtiva e as zonas dentro do DTDC da DeSmet (2009).

Outra alternativa proposta pela DeSmet (2009) é o processo DIMAX[®], em que o DT apresenta telas em lugar dos tradicionais pratos perfurados. Segundo o fabricante isso traz benefícios em redução de consumo de vapor, de solvente e de energia sem exagerar na tostagem do farelo.

A proposta da Crown Iron Works Company, Figura 4, (CROWN, 2009) contempla também uma pré-dessolventização com pratos de aquecimento indireto. Na dessolventização sua tecnologia utiliza injeção de vapor direto num prato perfurado localizado no fundo do equipamento e pratos perfurados por onde os gases oriundos dos estágios abaixo entram em contato com o farelo melhorando o arraste do solvente para cima, juntamente com o fluxo de gases. Com esse maior contato espera-se que as perdas de solvente no farelo sejam

minimizadas. No último prato há uma válvula rotativa que permite a saída do farelo sem permitir a entrada de ar ou saída de vapor ou gases. Como a velocidade dessa válvula é variável, ela trabalha de forma a manter o nível de produto no último estágio, assegurando a tostagem do farelo e minimizando a perda de solvente, bem como a segurança operacional.



Figura 2 - Instalação de um DTDC DeSmet (DESMET, 2009)

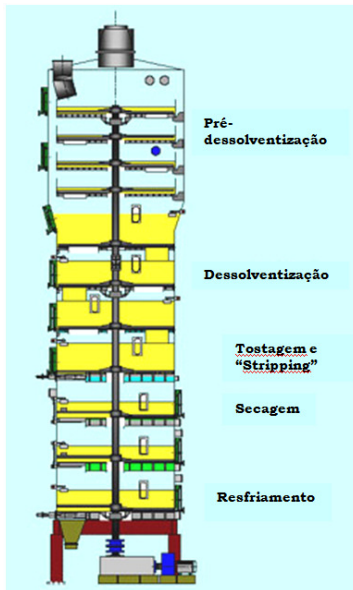


Figura 3 - DTDC DeSmet - Forma construtiva (DESMET, 2009)

A escala de produção pode se estender de 1 a 7.000 toneladas por dia em equipamentos com até 5,6 m de diâmetro.

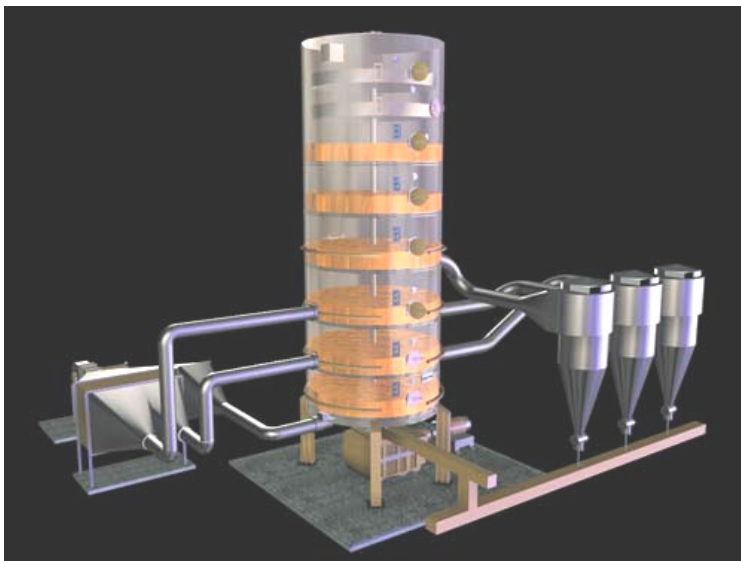


Figura 4 - Dessolventizador-Tostador-Secador-Resfriador (DTDC) (CROWN, 2009).

Outra proposta de Crown (2009), esta destinada à produção de farelo sem inativação térmica, é o que chamam de “Down Draft Desolventizer”, Figura 5, que trabalha com leito de camada fina e que consiste num equipamento composto de vários pisos aquecidos onde o farelo a ser dessolventizado é alimentado no primeiro piso na parte superior e é arrastado por correntes de arraste Figura 6 até o final do piso, caindo no piso seguinte onde o processo continua, de forma sucessiva até a saída na parte inferior, onde é extraído por uma rosca. Suas principais vantagens são:

- Baixo investimento;
- *Design* compacto;
- Baixa potência instalada: para 10 t/dia são necessários menos que 40HP;
- Menos partes móveis, resultando em menor custo de manutenção;
- Operação segura por utilizar vapor à baixa pressão;
- Menor geração de finos no farelo;
- Obtenção de maior índice de dispersibilidade protéica (PDI), com potencial de 85%;

- Flexibilidade na operação de ajuste fino, para a combinação ideal de PDI, residual de hexano e consumo de vapor;
- Redução das perdas de hexano para abaixo de 500ppm.



Figura 5 - DDD-Down Draft Desolventizer (CROWN, 2009).



Figura 6 - DDD-Corrente de arraste (CROWN, 2009)

2.1.3.3 Secagem

A secagem do farelo tem por objetivo adequar o teor de umidade para possibilitar a conservação do produto e sua posterior utilização. Ela é feita industrialmente por meio de fluxo de ar quente que passa através do farelo, fornecendo-lhe energia térmica necessária à evaporação da água. Em seguida promove-se a passagem de um fluxo de ar ambiente para resfriá-lo e retirar o restante do excesso de umidade.

Na seção de secagem, ar quente, aquecido por vapor num aquecedor de ar, é soprado através do farelo, enquanto ar ambiente é soprado ou sugado através do farelo para resfriar. Vapor direto é introduzido no farelo que passa por meio de um prato no fundo do DT. O vapor sobe através de várias camadas de farelo suportadas pelos pratos em contracorrente à medida que o farelo flui para baixo de prato a prato.

Isso é feito em equipamentos normalmente contínuos e com capacidade adequada ao conjunto das instalações, como o apresentado na Figura 7.

Sua forma construtiva pode seguir concepções diferentes, mas o princípio básico é o mesmo.



Figura 7 - Secador de farelo (CROWN, 2009)

2.1.3.4 Perdas de Solvente

O custo do hexano, o risco potencial de danos por fogo e explosão e os controles ambientais são fatores que tornam necessário o aumento do conhecimento sobre a recuperação e sobre as perdas de hexano em plantas de extração.

De acordo com Dahlen e Lindh (1983), as perdas de hexano numa planta de extração, quando quantificadas, apresentam-se distribuídas conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 - Perdas de hexano em uma planta de extração de acordo com análises das diferentes fontes efluentes (Dahlen e Lindh, 1983).

Fontes de perda de hexano	Perda de hexano (L/t de grão)	Distribuição entre as fontes efluentes (% da perda total)
Farelo	1,56	78
Óleo	0,07	4
Ar do secador resfriador	0,30	15
Ar do sistema de óleo mineral	0,06	3
Água efluente	0,01	1
Todos os efluentes	2,00	100

Ainda de acordo com Dahlen e Lindh (1983), a única forma de reduzir drasticamente a perda de solvente é melhorando a performance do DT.

Grant *et al.* (1983) afirmam que inevitavelmente um pequeno residual de solvente fica retido no farelo após o processo de dessolventização e é desejável por diversas razões a redução deste residual. Devem ser considerados os efeitos toxicológicos especialmente quando o farelo for utilizado como fonte de proteína para alimentação humana. Os autores não realizaram testes suficientes para estabelecer quais problemas de saúde estão associados com os residuais de hexano que tipicamente ocorrem em farelo de canola, porém a possibilidade de algum dano não pode ser ignorada. Para uma planta de esmagamento que opera em regime contínuo deve ser repostado o hexano correspondente ao que não é recuperado do farelo. Altos volumes de reposição contribuem significativamente para os custos operacionais. Em algumas circunstâncias, altos residuais de hexano podem criar um perigo potencial de fogo ou explosão.

Grant *et al.* (1983) relatam que os fatores que afetam o residual de solvente em farelo de canola são:

- Umidade dos grãos processados;
- Temperatura do hexano no processo de extração;
- Duração do processo de extração;
- Severidade do cozimento prévio à extração;
- Umidade no processo de dessolventização.

Os dois fatores mais importantes são o teor de umidade no tempo de exposição ao solvente e a temperatura do solvente. Alta umidade e alta temperatura do solvente na etapa de extração resultam em altos níveis residuais de hexano. Amostras cozidas têm residual de hexano maior que as não cozidas, mas em menor escala que os dois primeiros fatores. A severidade de cozimento teve o menor efeito.

Por meio dos ensaios conduzidos por Grant *et al.* (1983), concluiu-se também que as proteínas extraíveis são as principais responsáveis pela adsorção de solvente. De forma geral, os resultados obtidos mostram que o teor de umidade é o fator isolado mais importante que afeta o residual de hexano. Alta umidade no tempo de extração aparentemente facilita o contato íntimo entre o hexano e os componentes relevantes do farelo (mais provavelmente proteínas) que promovem altos níveis de residual de hexano.

No entanto, alta umidade (como vapor à baixa pressão) também proporciona as condições que permitem a ocorrência de dessorção quando a pressão de vapor do hexano é baixa.

Vapor seco retira certa quantidade de hexano adsorvido, mas aparentemente causa o aprisionamento do residual no interior das partículas.

A temperatura do hexano no período de extração foi um fator importante, com alta temperatura associada a altos níveis de residual de hexano. Condições severas de cozimento antes da extração resultaram em altos níveis de residual de hexano, mas esse fator é de menor importância.

Grant *et al.* (1983) recomendam, para o processamento comercial, os seguintes procedimentos para minimizar a adsorção de solvente:

- 1) Antes da extração por solvente, reduzir o teor de umidade dos grãos ao menor nível praticável;
- 2) Extrair o farelo sob condições que minimizem a temperatura do solvente e a duração do contato (ao limite que a eficiência da extração do óleo permitir);
- 3) Durante a dessolventização, a injeção de vapor deve ocorrer nos últimos estágios deste processo, em quantidade que eleve a umidade do farelo a cerca de 12%;
- 4) Não exagerar no cozimento.

2.2 Adsorção

A adsorção é um fenômeno de superfície no qual o soluto é removido de uma fase e acumulado na superfície da segunda fase. O material inicialmente adsorvido é o adsorbato, e o material onde se faz a remoção é chamado de adsorvente (KOUYOU MDJIEV, 1992).

Devido às diferentes forças de interações envolvidas no fenômeno de adsorção, ela pode ser classificada como adsorção física ou fisissorção e adsorção química ou quimissorção.

Adsorção física, ou adsorção de Van de Waals, é um fenômeno reversível onde não há formação de ligações químicas. O fenômeno envolve somente forças intermoleculares relativamente fracas, sem que haja alteração química das moléculas adsorvidas e com calor de adsorção baixo, da mesma ordem de grandeza do calor de condensação. A substância adsorvida não penetra dentro da estrutura do cristal do sólido e não se dissolve nele, mas permanece inteiramente sobre a superfície e pode-se ter várias camadas de moléculas adsorvidas. A

adsorção física representa o fenômeno presente na maioria dos processos.

Adsorção química é o resultado da interação química entre o sólido e a substância adsorvida, conduzindo à formação de um composto químico de superfície, o que direciona o fenômeno na constituição de uma monocamada de moléculas adsorvidas. O processo é frequentemente irreversível. Na quimissorção, as forças de interação adsorbato-adsorvente são relativamente superiores quando comparadas às forças observadas na adsorção física e o calor de adsorção é da mesma ordem de grandeza do calor de reação.

A distribuição de um adsorbato entre o fluido e a fase sólida é governada pelo equilíbrio entre fases.

2.2.1 Tipos de Isotermas de Adsorção

Os dados de equilíbrio são geralmente apresentados na forma de uma isoterma que é um diagrama que mostra a variação da concentração da fase adsorvida em equilíbrio com a concentração da fase fluida ou com a pressão parcial, à temperatura fixa (RUTHVEN, 1997).

A isoterma mostra a relação entre a quantidade molar de gás adsorvida ou dessorvida por um sólido em equilíbrio, a uma temperatura constante, em função da pressão do gás. O formato da isoterma é função do tipo de porosidade do sólido.

Brunauer *et al.* (1940) dividiram as isotermas para fisissorção em cinco classes diferentes, como pode ser observado na Figura 8.

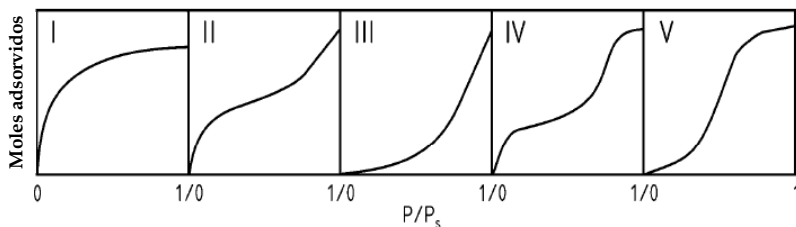


Figura 8 - Classificação das isotermas segundo Brunauer *et al.* (1940), citado por Ruthven (1984).

A isoterma do tipo I caracteriza sistemas que empregam adsorventes microporosos, nos quais o diâmetro do poro é da mesma ordem de grandeza que o diâmetro da molécula de adsorbato. Com tais adsorventes, há uma saturação limite definitiva correspondente ao

preenchimento completo dos microporos, ou seja, há formação de uma única monocamada de moléculas adsorvidas sobre a superfície do adsorvente (RUTHVEN, 1984).

As isotermas do tipo II e III são geralmente observadas em adsorventes nos quais existe uma extensa variação nos diâmetros dos poros. As inflexões observadas nestas isotermas de adsorção caracterizam a progressão de adsorção de monocamada para multicamada.

A isoterma tipo III ocorre quando a interação adsorbato-adsorvente é baixa.

A isoterma do tipo IV sugere a formação de duas camadas distintas, uma sobre a superfície plana e outra sobre a parede do poro, característica de sólidos mesoporosos nos quais ocorre o fenômeno de condensação capilar. A quantidade adsorvida tende para um valor máximo finito, correspondente ao enchimento completo dos capilares no estado líquido.

A isoterma tipo V, igualmente à isoterma tipo III, é característica de interações adsorbato-adsorvente fracas.

Ocorre histerese associada à condensação capilar em estruturas mesoporosas.

Há mais um tipo, pouco freqüente, de adsorção em degrau, que ocorre somente em sólidos com uma superfície não porosa quase uniforme.

Com esta classificação fica claro que o tipo de isoterma é função do efeito do tamanho do poro sobre o fenômeno de adsorção.

2.2.2 Modelos de Isotermas

Esforços têm sido empregados para descrever adequadamente o equilíbrio de adsorção, em termos das concentrações das fases, para os mais diversos sistemas e faixas de concentração. Neste sentido, são apresentados alguns modelos já desenvolvidos que relacionam a concentração da fase adsorvida no sólido e a concentração da fase fluida.

2.2.2.1 Isoterma de Henry

O tipo mais simples de isoterma é o modelo proposto por Henry. Neste, a adsorção ocorre com baixas concentrações de soluto, tal que as

moléculas do adsorbato não interagem com as moléculas adjacentes e não há completa adsorção dos sítios.

A relação entre a concentração na fase fluida e na fase sólida pode ser descrita de forma linear:

$$q_e = K_h \cdot C_e \quad (1)$$

onde:

q_e = a quantidade de soluto adsorvido na fase sólida (mg/g)

C_e = a concentração de equilíbrio do soluto na fase fluida (mg/L) e

K_h = constante de Henry.

Esta é uma relação linear, normalmente válida para baixas concentrações de adsorbato. Em concentrações mais altas na fase fluida, a concentração no sólido aumentaria continuamente, o que não representa um comportamento real.

2.2.2.2 *Isoterma de Langmuir*

É o primeiro modelo de isoterma que assume cobertura da monocamada na superfície do adsorvente. Este contém várias considerações importantes:

- a) Todas as moléculas são adsorvidas em sítios definidos na superfície do adsorvente;
- b) Cada sítio pode ser ocupado por uma única molécula;
- c) A energia de adsorção é igual em todos os sítios;
- d) Quando as moléculas adsorvidas ocupam sítios vizinhos, estas não interagem entre si.

A relação da concentração na fase fluida e na fase sólida é descrita segundo:

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (2)$$

onde:

C_e = concentração de equilíbrio do soluto na fase fluida (mg/L);

q_e = concentração de equilíbrio do soluto na fase sólida (mg/g)

q_m = quantidade máxima de soluto adsorvido para uma monocamada completa (mg/g).

K_L = constante de equilíbrio de adsorção (L/mg) ou constante de Langmuir. Está relacionada com a energia livre de adsorção, que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o soluto.

Observa-se que esta isoterma reproduz a isoterma de Henry para baixas concentrações, quando $K_L C_e \ll 1$, e assume um valor limite q_m de concentração na fase sólida para altas concentrações na fase fluida, quando $K_L C_e \gg 1$. Este valor limite q_m supostamente representa um número fixo de sítios na superfície do adsorvente.

2.2.2.3 Isoterma de Freundlich

A equação do físico-químico alemão Herbert Max Finley Freundlich (1906) é uma isoterma de adsorção empírica para adsorção não ideal em superfícies heterogêneas, bem como para adsorção em multicamada. Esta é uma das melhores descrições matemáticas conhecidas do equilíbrio de adsorção e é bastante usada para descrever a isoterma de adsorção por sua relativa capacidade em se ajustar aos dados experimentais, aliada à simplicidade, o que facilita a estimativa de seus parâmetros.

A isoterma de Freundlich possui a seguinte forma geral:

$$q_e = K_f \cdot C_e^n \quad (3)$$

onde:

C_e = concentração de equilíbrio do soluto na fase fluida (mg/L);

q_e = quantidade de soluto adsorvido na fase sólida (mg/g);

K_f e n são constantes relacionadas à capacidade de adsorção e intensidade de adsorção, respectivamente, e são características para cada sistema, sendo que $n > 0$.

2.2.2.4 Isoterma de Langmuir-Freundlich

Este modelo une a equação de Langmuir (teórica) com o modelo de potência de Freundlich (experimental) para representar melhor os dados. O modelo tem a seguinte expressão matemática:

$$q_e = \frac{q_s K C_p^m}{1 + K C_p^m} \quad (4)$$

onde m é uma constante do modelo.

2.2.2.5 Isoterma de BET

O modelo desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller – B.E.T. (BRUNAUER *et al.*, 1938) estende o conceito de adsorção de monocamada para a adsorção multicamada na superfície do adsorvente, considerando que cada molécula adsorvida na superfície do adsorvente proporciona um segundo sítio para uma segunda camada de moléculas, sucessivamente. Cada camada adsorve de acordo com o modelo de Langmuir.

A forma mais utilizada da equação de BET pode ser descrita como:

$$q_e = \frac{q_s k' c_p}{(c_s - c_p) \left[1 + (k' - 1) \frac{c_p}{c_s} \right]} \quad (5)$$

onde,

c_s = Concentração do soluto na saturação de todas as camadas.

q_s = Capacidade da monocamada

k' = Constante característica, relacionada com a saturação em todas as camadas.

As isotermas de BET são caracterizadas pela forma de “S”. Este tipo de isoterma é bastante utilizado na adsorção de carvões.

2.2.2.6 Isoterma de Radke-Prausnitz

A relação empírica proposta por Radke e Prausnitz (1972) foi baseada no modelo de Langmuir. O modelo apresenta a introdução de um novo termo na isoterma de Langmuir prevendo uma ampla faixa de concentração e é representado pela seguinte equação:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e^b} \quad (6)$$

onde q_e , C_e e K_L são as mesmas variáveis presentes na isoterma de Langmuir e b é um parâmetro característico para cada sistema.

Embora a equação seja empírica, ela tem importantes propriedades para que seja aplicável para muitos sistemas de adsorção.

Para condições de baixa concentração, a equação se reduz à forma de Henry. Para altas concentrações de soluto, a isoterma é equivalente ao modelo de Freundlich e, no caso específico em que $b = 1$, o modelo é equivalente à isoterma de Langmuir.

2.2.3 Interpretação de Isotermas

Algumas regras básicas e algumas advertências que são práticas na interpretação de uma isoterma são apresentadas a seguir:

a) Uma curva de isoterma plana indica uma pequena zona de transferência de massa, querendo dizer que o agente adsorvente geralmente adsorve compostos com uma capacidade constante em uma faixa de concentração de equilíbrio.

b) Uma curva de isoterma inclinada indica ampla zona de transferência de massa, com capacidade de adsorção que aumenta com o aumento de concentração de equilíbrio na fase fluida.

A inclinação da isoterma geralmente ocorre para um fluido que contém vários compostos com capacidades variáveis de adsorção. Um ponto de inflexão ocorre quando um composto preferencialmente é adsorvido sobre outro e a dessorção ocorre para que o composto preferencialmente adsorvido possa utilizar sítios previamente ocupados pelo composto menos adsorvido.

2.2.4 Formulação de Modelos para a Cinética de Adsorção

A descrição da adsorção sobre um sólido poroso requer um entendimento do comportamento do equilíbrio e do fenômeno de transferência de massa.

Em princípio, a cinética de adsorção pode ser regida por diferentes processos:

- a) Transferência de moléculas da fase fluida para a superfície externa da partícula através de uma camada de fluido de contorno que se encontra nos arredores da partícula (transferência de massa externa);
- b) Difusão de moléculas no fluido contido nos poros (difusão de poro);
- c) Difusão de moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície dos poros (difusão de superfície).

Um dos vários processos anteriores pode ser muito mais lento que outros e, neste caso, ele determina a taxa de adsorção. De outra forma, como a adsorção é exotérmica, o calor de adsorção deve ser removido por transferência de calor e uma diferença de temperatura entre a partícula adsorvente e a fase fluida se apresenta, quando a adsorção acontece. A importância desta diferença de temperatura depende das

taxas relativas de transferência de massa e calor. Porém, para a adsorção de sistemas líquidos, pode-se assumir, na maioria dos casos, que a transferência de calor é suficientemente rápida levando a que o gradiente de temperatura ao redor da partícula seja desprezível (RUTHVEN, 1984).

Uma forma conveniente de descrever o transporte entre partículas é considerar o fenômeno como um processo difusivo, descrito pela Lei de Fick. Esta é a forma mais amplamente usada e quase todos os modelos citados na literatura são baseados na representação Fickiana. Porém, desde que a verdadeira força motriz do processo difusivo é o gradiente de concentração, o modelo alternativo baseado nas equações de Stefan-Maxwell pode ser utilizado (KOUYOUMDJIEV, 1992).

2.2.5. Termodinâmica do Processo de Adsorção.

Termodinâmica é a ciência que estuda as interações de energia nas quais as variações de temperaturas são importantes. A termodinâmica permite determinar a direção na qual vários processos físicos e químicos irão ocorrer.

Uma vez que a temperatura no estado padrão é a da mistura em equilíbrio, as variações das grandezas padrões, como ΔG° e ΔH° , se modificarão com a temperatura de equilíbrio (VAN NESS; SMITH, 1980). A dependência entre ΔG° e a temperatura é dada pela Equação 7.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (7)$$

onde:

ΔG° é a energia livre de Gibbs padrão (J g mol^{-1});

R é a constante dos gases ideais ($\text{J g mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$);

T é a temperatura da mistura (K) e

K é a constante de equilíbrio de adsorção.

A constante de equilíbrio em um processo de adsorção pode ser correlacionada com a entalpia padrão de adsorção através da Equação 8.

$$\frac{\partial \ln K}{\partial (1/T)} = - \frac{\Delta H^\circ}{R} \quad (8)$$

onde ΔH° é a entalpia padrão (J mol^{-1}).

Por fim, a entropia padrão pode ser determinada a partir da Equação 9, baseada na terceira lei da termodinâmica.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (9)$$

onde:

ΔS é a entropia padrão ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

O cálculo dos parâmetros termodinâmicos em um processo de adsorção é de fundamental importância, principalmente no que se refere à distribuição dos processos de adsorção física e/ou química.

2.3 Isotermas de Dessorção para a Dessolventização

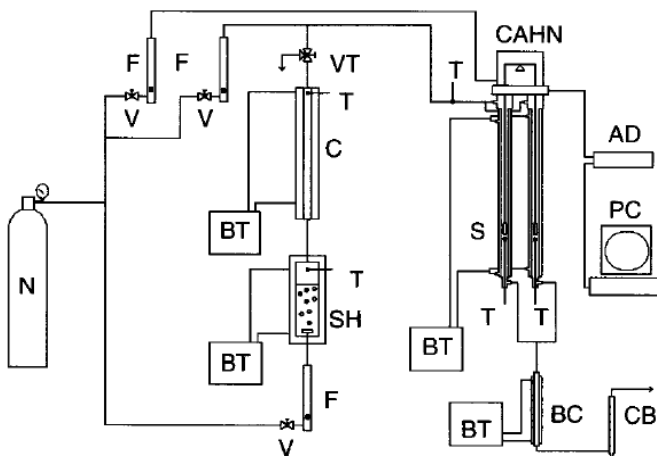
As isotermas de adsorção e dessorção de hexano em farelo de girassol e de soja foram determinadas à pressão atmosférica e na faixa de temperatura de 50 a 95°C, por Cardarelli (1999).

Foram utilizadas amostras de farelo extrusado coletadas na entrada do dessolventizador, classificada a fração de partículas entre 0,3 e 2,4 mm com média de 1,1mm. Foi determinado o teor de cascas e de óleo presentes no farelo. Foram também preparadas amostras de farelo com teor de óleo ajustado por meio de extração em Soxhlet e re-impregnação. As amostras de aproximadamente 1g tiveram a umidade removida em estufa a vácuo e, novamente, no experimento montado, por passagem de nitrogênio seco e aquecimento.

A montagem foi feita utilizando uma balança eletrônica de Cahn, de forma a estudar simultaneamente o equilíbrio e a cinética de sorção-dessorção do solvente. Um diagrama esquemático simplificado da montagem do experimento está apresentado na Figura 9 (CARDARELLI e CRAPISTE, 1996).

Aos dois lados da balança foram conectados tubos de vidro de 790mm de comprimento por 16mm de diâmetro interno encamisados e aquecidos por um banho termostático de glicerol. A temperatura era medida por termopares conectados a um termômetro digital localizados 2mm abaixo da amostra, e o sistema mantinha uma margem de variação de $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

Um fluxo de nitrogênio era saturado de hexano pela passagem por um tubo de vidro encamisado e um condensador. A temperatura no tubo era mantida por meio de um banho termostático ligeiramente superior à temperatura do condensador. Este fluxo de gás saturado era combinado com dois outros fluxos de nitrogênio seco para ajustar a composição em hexano. Um dos fluxos era usado para evitar a entrada do solvente na unidade de pesagem da balança.



Onde: AD – Sistema de aquisição de dados; BC – Condensador bureta; BT – Termostato; C – Condensador; CB – Medidor de vazão de bolhas; F – Rotâmetro; N – Nitrogênio; PC – Computador; SH – Saturador de Hexano; T – Termopar; V – Válvula; VT – Válvula três vias; S – Amostra.

Figura 9 - Montagem de sorção dinâmica para medição de isotermas (CARDARELLI e CRAPISTE, 1996).

Todos os tubos de conexão eram cobertos por fita térmica para manter o sistema quente e evitar a condensação de hexano. As vazões foram medidas por meio de rotâmetros.

A vazão total de gás e seu conteúdo de hexano eram verificados pela passagem do fluxo que saía da balança através de uma bureta-condensadora conectada a um sistema de refrigeração a -15°C e um medidor de vazão de bolhas. Pelo ajuste das vazões e controlando as temperaturas do saturador-condensador, a câmara de adsorção era mantida sob uma determinada atividade de hexano. A saída da balança era conectada a um sistema de aquisição de dados e as mudanças de peso da amostra eram continuamente medidas em determinados intervalos de tempo, de 6 a 40 s. Após atingido o equilíbrio, a atividade de hexano era alterada para o próximo valor especificado.

A dependência da temperatura se aproxima à relação de Clausius-Clapeyron, a qual pode ser utilizada para avaliar o calor total de adsorção. A altas concentrações de hexano, o calor de adsorção é baixo comparado ao calor de vaporização, menor que 5 kJ/gmol contra $26,5\text{--}29,5 \text{ kJ/gmol}$, e o calor total de adsorção se aproxima ao calor de vaporização, indicando que o solvente comporta-se aproximadamente como hexano livre. O calor de adsorção aumenta à medida que o

conteúdo de hexano decresce, mais rapidamente na região de pequenos teores. Para baixos teores, calor de adsorção aumenta para 37 kJ/gmol e 22 kJ/gmol, para farelos de girassol e de soja, respectivamente.

A comparação entre as isotermas para girassol e para soja juntamente com de canola a diferentes temperaturas é apresentada na Figura 10 (CARDARELLI e CRAPISTE, 1996). Ela mostra que os farelos de canola e de soja retêm mais hexano que os de girassol sob as mesmas condições.

Farelos de girassol e de soja têm aproximadamente o mesmo teor de óleo; então as diferenças devem ser atribuídas à composição de sólidos e à estrutura. Pode-se concluir também que a adsorção de hexano é determinada pela quantidade e tipo de proteínas, que provêm mais sítios ativos para adsorção de solvente em soja e canola. Altos teores de material celulósico, como no farelo de girassol, resultam em conteúdo de hexano mais baixo, mas com ligações mais fortes, por causa das altas energias de dessorção.

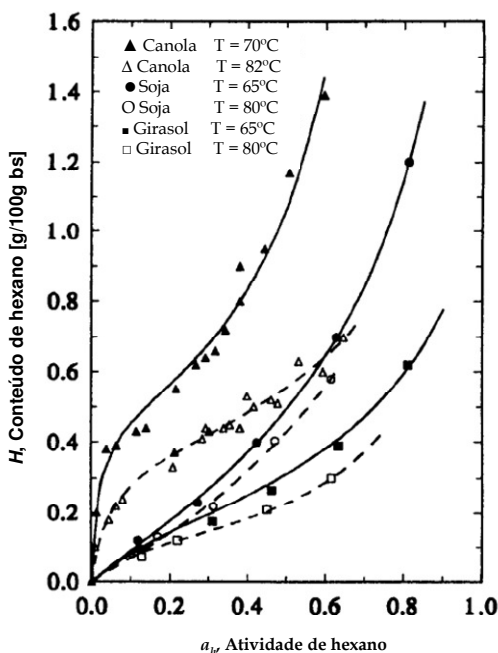


Figura 10 - Comparativo de adsorção de hexano em farelos de girassol, soja e canola a diferentes temperaturas (CARDARELLI e CRAPISTE, 1996)

De acordo com Cardarelli e Crapiste (1996), o equilíbrio de adsorção, pelo modelo de Guggenheim-Anderson-De Boer (GAB), para o hexano, pode ser representado como:

$$H = \frac{H_m C K a_h}{(1 - K a_h)(1 - K a_h + C K a_h)} \quad (10)$$

onde H é o conteúdo de hexano em base seca (g de hexano por 100 g de farelo sem solvente), a_h é a atividade de hexano, e H_m é o conteúdo de hexano em base seca na saturação dos sítios ativos de adsorção (monocamada). C e K são constantes de adsorção que são obtidas como função da energia de interação das moléculas adsorvidas e da temperatura T , como segue:

$$C = C_0 \exp(\Delta H_C / RT) \quad (11)$$

$$K = K_0 \exp(\Delta H_K / RT) \quad (12)$$

onde ΔH_C e ΔH_K representam a diferença entre a entalpia de adsorção molar da monocamada e da multicamada e entre a multicamada e o solvente puro, respectivamente, e R é a constante dos gases ideais.

Os parâmetros de GAB são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros para a equação de GAB para adsorção de hexano (CARDARELLI e CRAPISTE, 1996)

Parâmetro	Girassol	Soja	Canola
C_0 [-]	$1,930 \times 10^{-6}$	$3,117 \times 10^{-3}$	$3,010 \times 10^{-13}$
K_0 [-]	$5,280 \times 10^{-2}$	$9,172 \times 10^{-2}$	$1,201 \times 10^{-7}$
H_m [g/100g]	$2,503 \times 10^{-1}$	$5,183 \times 10^{-1}$	$5,670 \times 10^{-1}$
$\Delta H_C/R$ [K]	$4,986 \times 10^3$	$2,262 \times 10^3$	$1,114 \times 10^4$
$\Delta H_K/R$ [K]	$9,109 \times 10^2$	$7,296 \times 10^2$	$5,373 \times 10^3$

A atividade do hexano, por sua vez, é definida como

$$a_h = \frac{\phi_h^v y_h P}{\phi_h^{sat} P_h^{sat}} \quad (13)$$

onde y_h é a fração molar de hexano na fase gasosa, P é a pressão total, e P_h^{sat} é a pressão de saturação. Os coeficientes de fugacidade do hexano na saturação ϕ_h^{sat} e na mistura gasosa ϕ_h^v podem ser calculados pelas

equações de virial como uma função da temperatura, pressão e composição.

É relatado por Cardarelli e Crapiste (1996) que o residual de óleo no farelo não é um parâmetro essencial na retenção de hexano residual até um índice limitado de óleo. A adsorção de hexano nas cascas é um pouco menor que nos farelos, indicando que a eliminação de cascas pode aumentar o residual de hexano no farelo. Mas este efeito deve ser pequeno devido ao percentual de casca usualmente encontrado na indústria. Por outro lado, o conteúdo de hexano no equilíbrio em óleo de girassol é duas ordens de magnitude maior que no farelo. A presença de óleo aumenta o conteúdo de hexano no farelo e na fração de cascas.

O efeito notável do conteúdo de óleo no equilíbrio é observado, indicando que uma quantidade significativa de solvente é retido por absorção ou diluição na fração de óleo. Este efeito pode ser predito pelo uso de dados termodinâmicos de equilíbrio vapor-líquido para misturas óleo-hexano.

Cardarelli e Crapiste (1996) concluem que o conteúdo de hexano aumenta drasticamente com a atividade de hexano e decresce com a temperatura de equilíbrio. As isothermas remontam a forma sigmóide que é característica da adsorção de água, indicando uma mudança no fenômeno de adsorção multimolecular para condensação capilar.

Há pequena histerese entre as curvas de adsorção e de dessorção, e esta não depende do teor de óleo e, por ser pequena, pode ser desprezada para efeito de cálculos de Engenharia.

2.4 Descrição do fenômeno de dessolventização

É necessário o conhecimento do fenômeno físico que ocorre em cada partícula sólida em seu caminho através do DT para obter um modelo matemático que represente o processo de dessolventização do farelo. De acordo com os trabalhos de Karnofsky (1985); Milligan (1976); Ruetsch *et al.* (1994), postula-se que cada partícula de farelo está sujeita aos eventos sequenciais que seguem:

(i) Incremento de temperatura. A temperatura da partícula parte de um valor próximo à temperatura de extração, T_{ex} , subindo à temperatura de ebulição do solvente, T_{bp} , devido ao calor transferido da fase vapor circundante à partícula e ao aquecimento indireto na câmara de pré-dessolventização.

(ii) Evaporação repentina do solvente. Para $T = T_{bp}$, o solvente evapora violentamente como consequência da alta taxa de transferência

de calor do vapor de água que se condensa. Essa mudança de fase repentina produz um abrupto aumento da pressão no interior da partícula, promovendo um fluxo de solvente anormalmente rápido para fora dela que destrói a estrutura celular que persistira às etapas de processamento precedentes. A temperatura da partícula permanece constante próxima a T_{bp} enquanto existir solvente livre. A umidade da partícula aumenta devido à condensação de água da mistura de vapor da circunvizinhança. A água condensada isola parte da estrutura porosa interna em consequência do bloqueio de poros por água, aprisionando vapor de solvente nestas regiões isoladas.

(iii) Redução da pressão interna. O fluxo de solvente da partícula causa uma redução da pressão interna. Este fluxo, convectivo, é relacionado com a diferença de pressão interna e externa pela equação de Darcy (GREENKORN, 1983). A temperatura do sólido aumenta e a pressão interna reduz, aproximando-se daquela da fase vapor externa, T_v e P_v , respectivamente.

(iv) Redução da pressão parcial interna de solvente. Mesmo quando a pressão total interna se iguala à pressão total externa, ainda permanece um fluxo de solvente para fora da partícula devido a uma diferença de concentração ou uma diferença de pressão parcial. Este fluxo, difusivo, dura até que a partícula saia do DT. Como consequência, a concentração de solvente decresce até o valor residual, isto é, o valor do Solvente Residual Total (SRT). A temperatura da partícula permanece em torno de T_v .

A difusão de solvente passa a ser o mecanismo dominante em um ponto dentro da unidade do DT, o qual não é bem determinado. O tempo necessário para reduzir a concentração de soluto numa partícula sólida esférica, submetida ao processo de dessorção (difusão de um soluto para fora da esfera) em uma solução bem agitada, do valor inicial para 0, pode ser estimado como $T_D \approx 0,5r_p^2/D_{eff}$, onde r_p é o raio da partícula e D_{eff} é a difusividade efetiva do soluto na partícula sólida (CRANK, 1975). Utilizando valores relatados para sementes de canola (ROQUES *et al.*, 1984) e $r_p = 10^{-3}m$ como um raio representativo para as partículas de farelo, T_D é calculado na ordem de 100 min, um tempo maior que o tempo de residência das partículas dentro do DT, estimado em 60 min (WOLFF, 1983). Desta análise resulta que Solvente Residual Total é fortemente dependente do fluxo difusivo, como descrito em (iv). Todo modelo teórico pretendido para uso em simulação da operação DT deve levar isto em conta.

Uma análise da partícula permite a identificação das diferentes fases que participam na retenção do solvente:

- *Fase sólida*, constituída de um grupo de células destruídas. Solvente é adsorvido nas superfícies sólidas associadas com microporos da parede celular. A quantidade desta retenção, q_s , expressa como massa de solvente por massa de sólido, depende da estrutura do sólido, umidade do sólido (X_w), temperatura (T) e concentração de solvente na fase vapor circundante (c_i). Isto é representado em termos das isotermas de sorção como (CARDARELLI e CRAPISTE, 1996):

$$q_s = q_s(c_i, T, X_w, \text{estrutura sólida}) \quad (14)$$

- *Fase líquida*, representada pelo óleo vindo no farelo após extração com solvente, ou seja, o óleo residual. Neste caso, solvente é absorvido pelo óleo e contribui para o Solvente Residual Total. A magnitude desta retenção em diferentes farelos, q_a , expressa como massa de solvente por massa de líquido, foi avaliada experimentalmente (CARDARELLI e CRAPISTE, 1996) e é dada por equações como

$$q_a = q_a(c_i, T, \text{composição do óleo}) \quad (15)$$

- *Fase vapor*, resultante da mistura de solvente e vapor de água, que preenche os poros no interior das partículas. O solvente retido pelas fases sólida e líquida é combinado em uma variável simples, q , expressa como massa de solvente por massa de sólido, usando as Equações 14 e 15, como

$$q = q_s + wq_a = q(c_i, T, X_w, w, \text{estrutura sólida, composição do óleo}) \quad (16)$$

onde w é a fração mássica do residual de óleo.

2.5 Modelagem Matemática do Processo de Dessolventização

Em trabalho publicado por Cardarelli *et al.* (2002), é desenvolvido um modelo matemático para descrever o fenômeno da difusão no DT prevendo a retenção de solvente no farelo em função das condições de operação e parâmetros dos equipamentos e material.

O modelo é derivado de equações de transferência de massa escritas para uma partícula e o leito de partículas de farelo sobre uma bandeja. Farelo é considerado um conjunto de partículas porosas. As equações resultantes, obtidas sob determinadas suposições, levam em conta os diferentes parâmetros descritos para partículas e processos.

Normalmente o farelo extraído oriundo do extrator entra no topo do dessolventizador com temperatura próxima à de ebulição do solvente. Na primeira parte desta operação, o calor é fornecido por vapor indireto para evaporar a maioria do solvente, o que é chamado etapa de pré-

dessolventização. Depois disso, vapor direto é injetado no fundo de uma ou mais bandejas sobre as quais o farelo desloca-se para baixo, de forma a remover o solvente remanescente dentro das partículas sólidas (CARDARELLI e CRAPISTE, 1996; SCHUMACHER, 1983; MILLIGAN, 1976; SIPOS e WITTE, 1961).

2.5.1 Desenvolvimento do modelo

O modelo matemático apresentado por Cardarelli *et al.* (2002) é desenvolvido para representar as mudanças no conteúdo de solvente das partículas sólidas do ponto dentro do DT onde o fluxo de solvente é dominado pelo mecanismo de difusão. Uma bandeja do dessolventizador é tratada como um leito de partículas porosas no qual entram novas partículas vindas de cima com conteúdo definido de solvente e é introduzido vapor direto por baixo. Partículas e vapor movem-se no leito em sentido contracorrente. O vapor move-se para cima, através do espaço vazio entre as partículas do leito e leva consigo o solvente, saindo na parte superior enquanto as partículas sólidas dessolventizadas saem por baixo.

A Figura 11 apresenta uma representação esquemática do leito e as variáveis do modelo, com uma vista ampliada das partículas de farelo. A mistura de vapor presente no interior dos microporos das partículas é considerada como fase estagnada com concentração de solvente não uniforme c_i em equilíbrio local com a quantidade de solvente retido pelas fases sólida e líquida da partícula, como colocado na Equação 16. A Figura 11 também mostra o perfil qualitativo de concentração de solvente para a fase vapor nos microporos e para a fase sólido-líquido, dentro da partícula.

Devido ao solvente que sai das partículas, a concentração de solvente na mistura de vapor, que flui para cima através do leito, C , aumenta e um gradiente de concentração de solvente se desenvolve ao longo da altura do leito, com a concentração mínima na parte inferior ($C = 0$) e o valor máximo no topo do leito. Isto induz a uma transferência difusiva de massa de solvente do topo para o fundo do leito, na direção oposta do fluxo principal.

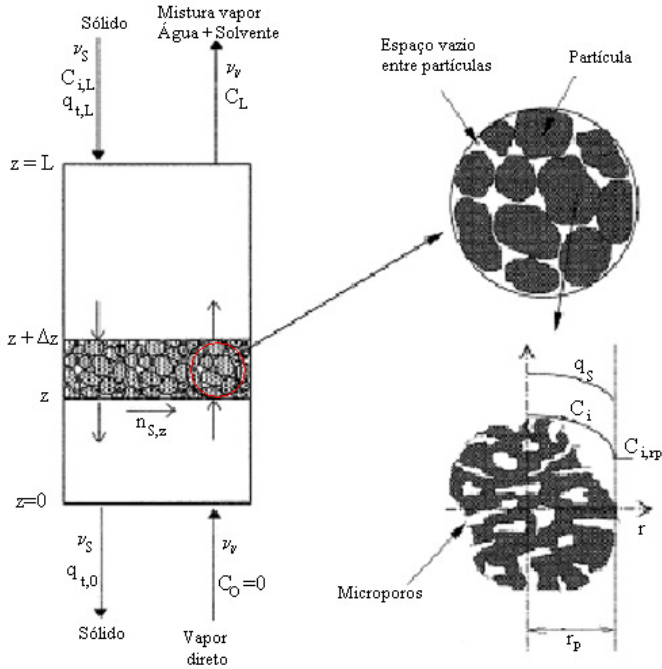


Figura 11 - Representação esquemática do leito de dessolventização com vista ampliada das partículas de farelo. São mostradas também direções de fluxos no leito e perfis de concentração dentro das partículas (CARDARELLI *et al.*, 2002).

Segundo Cardarelli *et al.* (2002) este fluxo reverso pode ser avaliado por meio de uma equação do tipo difusiva com um coeficiente empírico de dispersão, D_{ax} , para substituir a difusividade molecular usual (SLATTERY, 1981) como

$$n_{bf} = -D_{ax}\rho_v \frac{\partial c}{\partial z} \quad (17)$$

onde ρ_v é a densidade da mistura de vapor.

2.5.2 Hipóteses do modelo

Cardarelli *et al.* (2002) consideraram as seguintes hipóteses para desenvolver o modelo matemático:

(a) O prato dessolventizador é um leito sólido de partículas esféricas, isotrópicas e porosas, arrançadas em geometria cilíndrica e deslocando-se para baixo em sentido contracorrente com a fase vapor.

(b) As fases sólida e vapor movem-se em *plug-flow*, em estado estacionário e à temperatura constante. Sendo assim as variáveis não mudam na direção radial e nem com o tempo em um dado ponto no leito e o processo está em condições isotérmicas.

(c) O processo de dessolventização ocorre à pressão atmosférica. As velocidades do vapor e do sólido ao longo do leito são constantes devido a perda de carga através do leito ser desprezível.

(d) Um fluxo difusivo permite ao solvente mover-se rumo à fase vapor no interior das partículas.

(e) Nos microporos das partículas o solvente contido no sólido e no óleo residual está em equilíbrio com a concentração de solvente gasoso.

(f) O conteúdo total de solvente em uma dada partícula muda enquanto ela se move através do leito, de forma que o conteúdo de solvente de uma partícula depende da sua posição no leito ou do tempo decorrido desde que a partícula entrou no leito. A concentração inicial de solvente depende da temperatura, pois ao entrar no leito, o vapor nos microporos está saturado com solvente.

(g) devido ao gradiente de concentração ao longo do leito, desenvolve-se na fase vapor um contrafluxo que é calculado pela Equação 17.

(h) A difusividade do soluto dentro das partículas sólidas e o coeficiente de dispersão são constantes.

(i) Porosidade das partículas (ϵ_p), porosidade do leito (ϵ_b), difusividade do soluto nas partículas sólidas (D_{eff}) e o coeficiente de dispersão (D_{ax}) são constantes e uniformes ao longo do leito.

Considerando estas hipóteses, Cardarelli *et al.* (2002) fazem um balanço de massa da espécie química na partícula (solvente na partícula) resultando em:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\epsilon_p \rho_p c_i + (1 - \epsilon_p) \rho_s q) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \epsilon_p \rho_p D_{eff} \frac{\partial c_i}{\partial r} \right) \quad (18)$$

Condições de contorno:

$$r=0, \frac{\partial c_i}{\partial r} = 0; \quad (18a)$$

$$r=r_p, c_i = c_{i,rp} = c; \quad (18b)$$

$$t=0, c_i = c_{i,L} \quad (18c)$$

onde $c_{i,rp}$ é a concentração de solvente na fase vapor junto à superfície da partícula e $c_{i,L}$ é a concentração inicial de solvente nos microporos dentro das partículas, ou seja, a concentração de solvente nos microporos no momento em que as partículas entram no leito na posição $z = L$.

Da Equação 16 e hipóteses citadas anteriormente conclui-se que $q = q(c_i)$; portanto

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{dq}{dc_i} \frac{\partial c_i}{\partial t}. \quad (19)$$

Cardarelli *et al.* (2002) definiram as variáveis adimensionais como

$$r^* = r/r_p, \quad y_i = c_i/c_{i,L}, \quad \tau = tD_{ax}/r_p^2, \quad D_P^* = D_P/D_{ax}$$

e usando a Equação 19 na Equação 18, são obtidas as seguintes equações simplificadas:

$$\frac{\partial y_i}{\partial \tau} = \frac{AD_P^*}{r^{*2}} \frac{\partial}{\partial r^*} \left(r^{*2} \frac{\partial y_i}{\partial r^*} \right) \quad (20)$$

com as condições de contorno e inicial dadas por

$$r^* = 0, \frac{\partial y_i}{\partial r^*} = 0 \quad \forall \tau, \quad (20a)$$

$$r^* = 1, y_i = y_{i,rp} = y, \quad \forall \tau, \quad (20b)$$

$$\tau = 0, y_i = 1, \quad \forall r^*, \quad (20c)$$

onde

$$A = \frac{\varepsilon_p \rho_V}{\varepsilon_p \rho_V + (1 - \varepsilon_p) \rho_S (dq/dc_i)}. \quad (21)$$

De acordo com Cardarelli *et al.* (2002), para resolver a Equação 20, deve-se conhecer $y_{i,rp}$; este valor depende da posição da partícula dentro do leito (que corresponde ao tempo τ) e é dado pelo sólido e fase vapor que flui pelo leito. Um balanço de massa de solvente na fase vapor escrito num elemento de volume estacionário do leito resulta em

$$\frac{\partial}{\partial z}(v_v \rho_v c) = -\frac{\partial n_{bf}}{\partial z} + \frac{n_{s,z} a}{\varepsilon_b} \quad (22)$$

com condições de contorno dadas por

$$z = 0, c = c_0 = 0 \quad \forall t, \quad (22a)$$

$$z = L, v_v c - D_{ax} \frac{\partial c}{\partial z} = v_v c_L \quad \forall t, \quad (22b)$$

Um balanço de massa de solvente na fase sólida no mesmo elemento de volume resulta na seguinte relação:

$$\frac{\partial}{\partial z}(v_s \rho_s \langle q_t \rangle) = \frac{n_{s,z} a}{(1 - \varepsilon_b)(1 - \varepsilon_p)} \quad (23)$$

que deverá satisfazer a condição de contorno:

$$z = L, \langle q_t \rangle = \langle q_{t,L} \rangle \quad \forall t, \quad (23a)$$

Nestas equações v_v e v_s são, respectivamente, as velocidades do vapor e do sólido, a representa a área de contato partícula-vapor por unidade de volume, $n_{s,z}$ é a massa de solvente por unidade de tempo que sai da partícula para a fase vapor na altura z do leito e $\langle q_t \rangle$ é a quantidade média total de solvente contido nas partículas expresso como massa total de solvente por massa de sólido.

Considerando as diferentes contribuições para a retenção do solvente definidas anteriormente e a geometria de partícula assumida, $\langle q_t \rangle$, Cardarelli *et al.* (2002) calcularam como

$$\langle q_t \rangle = 3 \int_0^1 \left(\frac{\rho_v \varepsilon_p}{1 - \varepsilon_p} y_i + q \right) r^{*2} dr^* \quad (24)$$

$q_t|_{z=0}$ foi definido anteriormente como Solvente Residual Total.

A Equação 22 é adimensionalizada usando $z^* = z/L$, $y = c/c_L$ e $x = q_t/q_{t,L}$, de forma que Cardarelli *et al.* (2002) obtiveram seguinte equação:

$$\frac{\partial y}{\partial z^*} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 y}{\partial z^{*2}} + f_v \quad (25)$$

a qual pode ser resolvida sob as condições de contorno dadas por

$$z^* = 0, y = y_0 = 0 \quad \forall \tau, \quad (25a)$$

$$z^* = 1, y - \frac{1}{Pe} \frac{\partial y}{\partial z^*} = y_L \quad \forall \tau, \quad (25b)$$

O mesmo procedimento aplicado para a Equação 23 dá para a fase sólida

$$\frac{\partial x}{\partial z^*} = f_s \quad (26)$$

que deve ser resolvida considerando a seguinte condição:

$$z^* = 1, x = 1 \quad \forall \tau, \quad (26a)$$

Nestas equações, $Pe = v_v LD_{ax}$ é o número de Peclet e os termos f são dados por

$$f_v = \frac{n_{s,z} a}{v_v \rho_v \varepsilon_b} \quad (27)$$

e

$$\begin{aligned} f_s &= \frac{n_{s,z} a}{v_s \rho_s (1 - \varepsilon_b) (1 - \varepsilon_p)} \\ &= f_v \frac{v_v \rho_v}{v_s \rho_s} \frac{\varepsilon_b}{(1 - \varepsilon_b) (1 - \varepsilon_p)} \end{aligned} \quad (28)$$

As Equações 20, 25 e 26 juntas e associadas com as condições iniciais e de contorno, com as relações de equilíbrio dadas pelas Equações 14 e 15 representam o modelo matemático proposto por Cardarelli *et al.* (2002) para descrever as mudanças da concentração de solvente durante a dessolventização das partículas de farelo. A Equação 20 é acoplada às Equações 25 e 26 através das condições de contorno 20b e o valor $n_{s,z}$ que aparece nos termos f .

2.5.3 Estratégia de Solução

Cardarelli *et al.* (2002) resolvem o modelo de equações assumindo um perfil inicial $y^0(z^*)$ de concentração de solvente na fase vapor ao longo do leito que é usado para calcular a condição de contorno 20b. Então a Equação 20 é transformada numa equação diferencial ordinária (EDO) usando o método da colocação ortogonal,

com seis pontos de colocação e polinômios simétricos (FINLAYSON, 1980).

O resultado da EDO é integrado usando o método de Gear (FINLAYSON, 1980) e depois é calculado o perfil de concentração de solvente nos microporos das partículas $y_i(r^*)$ a diferentes valores de tempo adimensional ou equivalentemente, a diferentes posições z^* ao longo do leito.

Os valores de $y_i(r^*)$ assim obtidos são introduzidos na Equação 24 para calcular $\langle q_t \rangle$. O método das diferenças finitas é usado para resolver as Equações 25 e 26. Os valores de $\langle q_t \rangle$ obtidos antes são usados na Equação 26 para encontrar $n_{s,z}$, e então a Equação 25 é resolvida para obter $y(z^*)$. Se $y(z^*)$ difere de $y^0(z^*)$ além de δ , então $y(z^*)$ toma o lugar de $y^0(z^*)$ e todo o procedimento é repetido até satisfazer os critérios de convergência.

Como dados de entrada para calcular os parâmetros do modelo e realizar as simulações Cardarelli *et al.* (2002) utilizaram os valores apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Condições operacionais típicas e valores de parâmetros usados nas simulações (CARDARELLI *et al.*, 2002)

Parâmetro	Valor
Diâmetro do DT (m)	4,0
Altura livre da seção de pré-dessolventização (m)	0,8
Altura livre da seção de dessolventização (m)	4,4
Temperatura de dessolventização (°C)	105,0
Vazão de sólido seco (kg/s)	16,2
Vazão de vapor direto (kg/s)	2,3
Densidade do sólido (kg/m ³)	1.513,0
Densidade do vapor (kg/m ³)	0,7
Porosidade do leito	0,4
Porosidade das partículas	0,5
Diâmetro das partículas (m)	2×10^{-3}
Difusividade efetiva nas partículas (m ² /s)	4×10^{-10}
Viscosidade do vapor (Pa.s)	$1,3 \times 10^{-5}$

2.5.4 Resultados da Simulação

Cardarelli *et al.* (2002) resolveram as equações do modelo sob diferentes condições para determinar o efeito dos principais parâmetros sobre a retenção de solvente por partículas de farelo.

2.5.4.1 Efeito da dispersão axial

A influência da dispersão axial na fase vapor, como mostrado na Equação 17, depende do coeficiente de dispersão e isto é introduzido no modelo pelo número de Peclet na Equação 25. Resultados prévios da análise de processos de transferência de massa em leito de partículas esféricas mostram que Pe depende do número de Reynolds na fase vapor, $Re = v_v r_p \rho_v / \mu_v$, onde μ_v é a viscosidade do fluido na fase vapor (SHERWOOD *et al.*, 1975). Quando $Re \ll 1$, D_{ax} se aproxima do coeficiente de difusão molecular e Pe pode ser calculado como $Pe = v_v L / D_M$, com D_M sendo o coeficiente de difusão na mistura de vapor que preenche o espaço livre entre as partículas. Para Re maiores, $Re \gg 10$, Pe se aproxima do valor constante 2. Usando condições operacionais típicas reportadas na Tabela 3, Cardarelli *et al.* (2002) obtiveram $Re \approx 70$; portanto $Pe=2$ é um valor apropriado para representar o processo de dessolventização sob as condições especificadas.

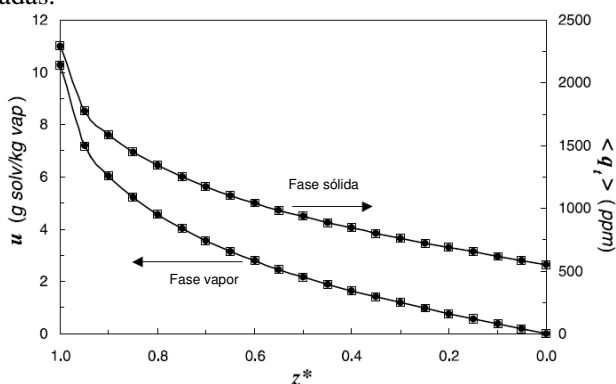


Figura 12 - Efeito da dispersão axial na concentração do solvente da fase vapor e partículas sólidas como função da altura adimensional do leito, z^* :

(•) $Pe = 2$; (□) $Pe \rightarrow \infty$ (CARDARELLI *et al.*, 2002).

A Figura 12 mostra os resultados da simulação da concentração do solvente nas fases vapor e sólida como função da altura adimensional do leito, para diferentes valores de Pe . $Pe \rightarrow \infty$ descreve uma verdadeira situação *plug-flow* na fase vapor. Estes resultados mostram que a dispersão não é um fenômeno importante durante a dessolventização sob as condições mostradas na Tabela 3.

2.5.4.2 Efeito da velocidade do sólido seco, v_s

Este parâmetro define o tempo de residência das partículas de farinha no dessolventizador, t_R , sendo $t_R = L/v_s$. Por isso, com L constante, a influência de v_s pode ser analisada em termos dos efeitos que produz em t_R ; aumentando v_s com L constante, decresce t_R e é esperada uma maior quantidade de solvente no farelo. A Figura 13 mostra $\langle q_t \rangle$, expresso em ppm de solvente, como função da altura adimensional do leito para diferentes velocidades de sólido seco. Como v_s aumenta, assim também ocorre com $\langle q_t \rangle$. A partir das Figuras 12 e 13, pode ser obtida a máxima velocidade do sólido para obter um dado valor de Solvente Residual Total num dessolventizador existente; de forma equivalente, dados os valores de Solvente Residual Total e v_s , a altura necessária de dessolventização pode ser determinada. Valores de t_R informados são calculados usando dados da Tabela 3.

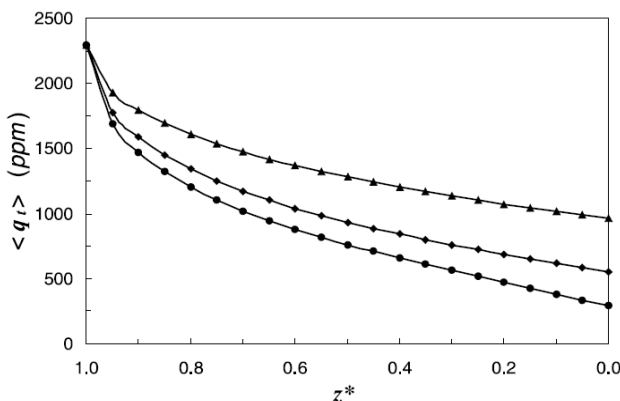


Figura 13 - Efeito da velocidade do sólido, v_s , no solvente retido pelas partículas de farelo como função da altura adimensional do leito, z^* : (▲) $v_s = 4,0 \times 10^{-3}$ m/s ($t_R = 18,33$ min); (◆) $v_s = 2,85 \times 10^{-3}$ m/s ($t_R = 25,76$ min); (●) $v_s = 1,33 \times 10^{-3}$ m/s ($t_R = 55,14$ min) (CARDARELLI *et al.*, 2002)

2.5.4.3 Efeito da Temperatura de Dessolventização, T

Cardarelli *et al.* (2002) afirmam que uma mudança na temperatura enquanto mantidos constantes os outros parâmetros afeta a concentração inicial de solvente dentro das partículas ($\langle q_{t,L} \rangle$), na Equação (23a) e os valores de equilíbrio previstos pela Equação 16. A Figura 14 mostra o efeito da temperatura na retenção total de solvente, $\langle q_t \rangle$, como uma função da altura adimensional do leito, predita pelo modelo proposto por Cardarelli *et al.* (2002). Resultados do modelo mostrados na Figura 14 predizem que as mudanças na concentração inicial têm influência muito maior em $\langle q_t \rangle$ que a variação nos valores de equilíbrio.

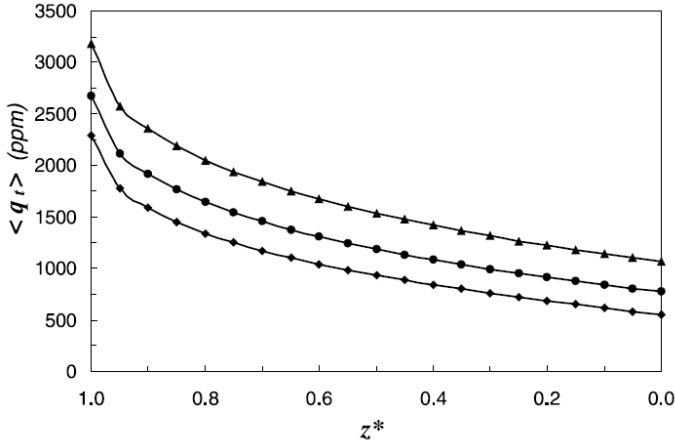


Figura 14 - Efeito da temperatura de dessolventização, T , no solvente retido pelas partículas de farelo como função da altura adimensional do leito, z^* : (▲) $T = 95^\circ\text{C}$; (◆) $T = 100^\circ\text{C}$; (●) $T = 105^\circ\text{C}$ (CARDARELLI *et al.*, 2002).

2.5.4.4 Efeito da composição das partículas

Diferentes fases influenciam na definição da quantidade de solvente retido no interior das partículas sólidas. A Figura 15 mostra como o total de solvente retido se distribui nas fases sólida, líquida e vapor, nas partículas ao longo da altura adimensional do leito, para $w=0,015$. A principal contribuição para $\langle q_t \rangle$ vem do óleo residual.

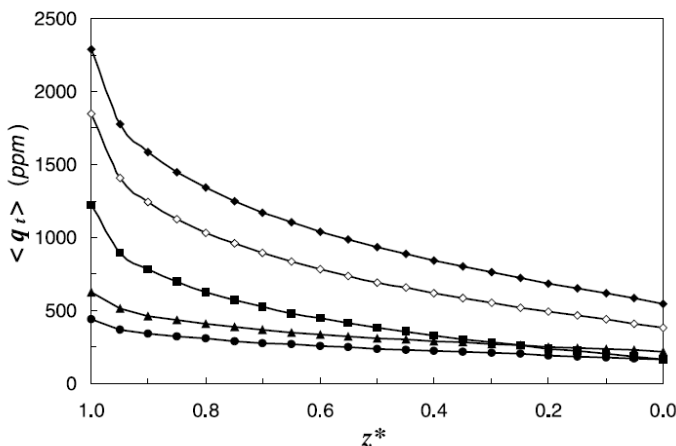


Figura 15 - Retenção do solvente por diferentes fases na partícula sólida como função da altura adimensional do leito, z^* , para $w = 0,015$ kg de óleo residual/kg de sólido: (◆) Retenção total de solvente ($\langle q_t \rangle$); (■) Solvente absorvido no óleo residual ($\langle q_a \rangle$); (▲) Solvente adsorvido na fase sólida ($\langle q_s \rangle$); (●) Solvente retido pela fase vapor nos microporos internos; (◇) Soma do solvente retido no óleo residual e na fase sólida. Todas as quantidades são expressas como ppm de solvente na fase sólida (CARDARELLI *et al.*, 2002).

2.5.4.5 Efeito do tamanho de partícula, r_p

Sendo a maior resistência ao fluxo de solvente interna às partículas sólidas, permanecendo os outros parâmetros constantes, é esperado que um aumento do r_p torne mais difícil a saída do solvente do sólido; de forma que a retenção de solvente pelas partículas de farelo irá aumentar. A Figura 16 apresenta a evolução de $\langle q_t \rangle$ como função da altura adimensional do leito para dois tamanhos de partículas. Cardarelli *et al.* (2002) concluem a partir daí que o tamanho das partículas desempenha um papel importante na dessolventização.

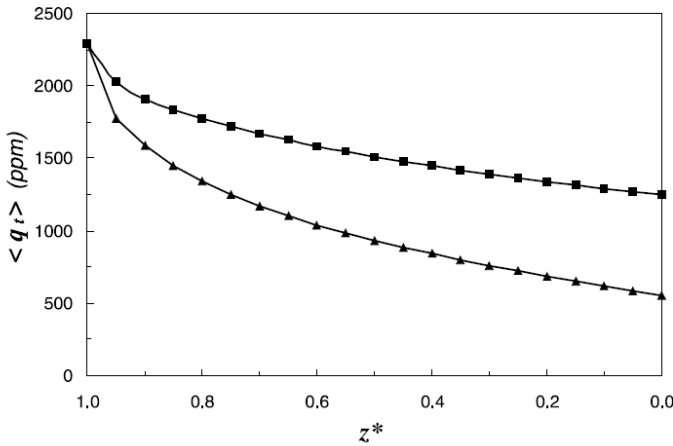


Figura 16 - Efeito do tamanho da partícula, r_p , no solvente retido pelas partículas de farelo como função da altura adimensional do leito, z^* :
 (■) $r_p = 4,0 \times 10^{-3} \text{ m}$; (▲) $r_p = 2,0 \times 10^{-3} \text{ m}$ (CARDARELLI *et al.*, 2002).

2.5.4.6 Efeito da porosidade do leito, \mathcal{E}_b

Um aumento no valor de \mathcal{E}_b resulta em maior velocidade do sólido, v_s , fixando o fluxo de sólido seco e a geometria do dessolventizador. Portanto, a retenção de solvente sofre interferências semelhantes com as alterações de \mathcal{E}_b e de v_s . A Figura 17 apresenta a influência de \mathcal{E}_b em $\langle q_t \rangle$, como uma função da altura adimensional do leito. Um \mathcal{E}_b mais alto resulta em Solvente Residual Total mais elevado.

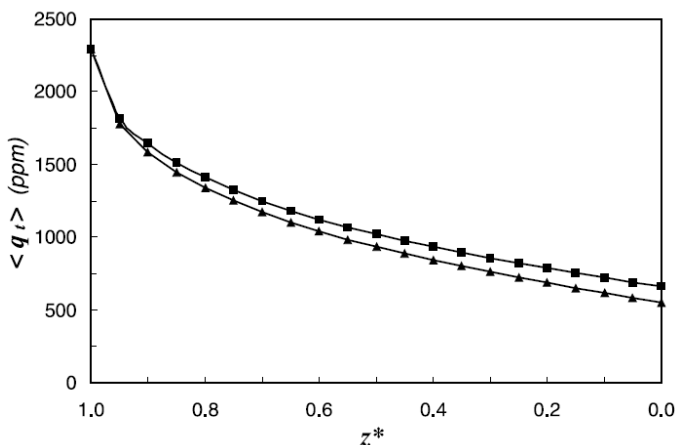


Figura 17 - Efeito da porosidade do leito, ε_b , no solvente retido pelas partículas de farelo como função da altura adimensional do leito, z^* :
 (■) $\varepsilon_b = 0,5$; ε_b (▲) = 0,4 (CARDARELLI *et al.*, 2002).

Cardarelli *et al.* (2002) concluem que a dispersão não é um fenômeno importante, que a velocidade do sólido no leito afeta fortemente a retenção final de solvente, que a temperatura afeta razoavelmente a retenção, dentre as três fases presentes a que mais retém solvente é o óleo residual, seguido pela fase sólida e em última colocação o gás presente nos poros, também o tamanho das partículas tem efeito considerável sobre o residual de solvente e que a fração vazia do leito é pouco significativa.

No próximo capítulo serão apresentados os materiais e métodos utilizados no presente trabalho.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para o projeto da montagem dos experimentos deste trabalho procurou-se observar a simplicidade e custos acessíveis, proporcionando condições de montagem do experimento e realização das corridas experimentais no LABMASSA – Laboratório de Transferência de Massa, do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC.

Neste capítulo serão apresentados os materiais utilizados no trabalho experimental, bem como a montagem física do experimento, procedimento e princípios físico-químicos empregados com o intuito de fazer o levantamento das isotermas de equilíbrio de sorção do hexano em farelo de soja.

O experimento consiste em três etapas: medição dos volumes dos vasos, medição do volume específico do farelo, e medição da adsorção de hexano. Todas as etapas seguem a rota termodinâmica, com o intuito de que as distorções das medições sejam anuladas mutuamente.

3.1 Montagem do experimento

Os resultados encontrados na literatura apontam para adsorção de hexano da ordem de grandeza de 0,5g/100g, sendo as curvas levantadas por meio de procedimento experimental dinâmico com balança elétrica de Cahn (CARDARELLI e CRAPISTE, 1996).

Como esta montagem exigiria altos investimentos, foi proposta a obtenção dos dados por meio de uma montagem que utilizasse o princípio termodinâmico da variação de pressão causada pelo hexano adsorvido pelo farelo de soja em um vaso fechado, onde é adicionada uma quantidade conhecida do solvente.

Para dar sequência ao procedimento experimental, é necessário colocar a amostra em um recipiente e submetê-la a condições controladas de temperatura e pressão de vapor de hexano. Desta forma, é possível medir a variação de pressão causada pela adsorção do hexano pela lâmina de soja desengordurada.

Os vasos devem ter tamanho adequado para conter a amostra em quantidade suficiente para que a quantidade de hexano adsorvido provoque variação de pressão do hexano em amplitude mensurável e supere outros eventuais interferentes.

Assim, optou-se por construir um par de vasos a partir de embalagem de gás refrigerante devido não apenas ao volume, mas também à forma construtiva, que suporta as forças sobre ele exercidas quando se faz o vácuo. Um dos vasos foi cuidadosamente cortado e instalado um flange, de forma que se possa abri-lo para colocar nele a amostra sólida. O outro vaso foi preservado sem flange. Ambos foram adaptados na parte superior para possibilitar a conexão firme e rápida de válvulas e mangueiras.

A Figura 18 ilustra os vasos não-flangeado (Esquerda) e flangeado (Direita).



Figura 18 - Vasos não-flangeado (E) e flangeado (D)

Para conter a amostra no interior do vaso permitindo o contato do gás com todas as partículas, foi construído um tipo de cesto em tela de aço inox de malha 0,8mm e diâmetro um pouco menor que o do vaso. O cesto de tela, alojado no interior do vaso flangeado, está apresentado na Figura 19.

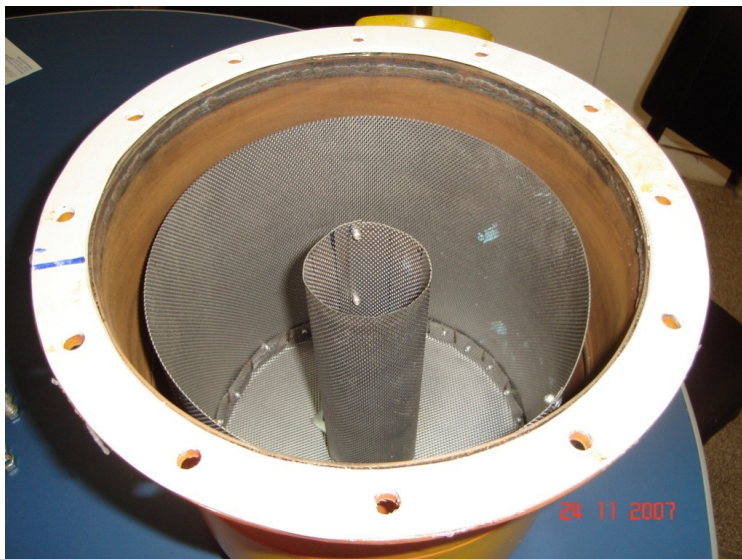


Figura 19 - Cesto de tela no interior do vaso flangeado

Para controlar a temperatura, foi montado um banho com água em uma caixa térmica, acoplado por mangueiras a uma bomba centrífuga e um aquecedor elétrico de passagem, de forma que a água era captada no banho e bombeada através do aquecedor retornando em seguida para a caixa térmica, onde estavam imersos os dois vasos a $\frac{3}{4}$ de seu tamanho. Para monitorar a temperatura foi utilizado um termômetro de mercúrio, com escala de -10 a 120°C.

Calculou-se o volume do cesto e, a partir dele, também a capacidade mássica para o farelo, sendo o volume igual a 6,9L e a massa estimada em 1.900g. Com esta massa, para uma retenção de 0,5g/100g, poder-se-ia ter até 9,5g de solvente adsorvido, observadas as condições de temperatura e pressão.

Trabalhar com sistemas sob vácuo exige cuidados especiais e apresenta maior nível de dificuldade devido aos vazamentos, que são difíceis de serem percebidos. Para superar esta barreira, foi adotado procedimento de verificação de estabilidade da pressão do sistema antes de cada ensaio.

Muito cuidado também é necessário cada vez que é aberto o vaso flangeado, aplicando uma fina camada de silicone em ambos os flanges e em torno dos orifícios por onde passam os parafusos, apertando estes

uniformemente, deixando o silicone curar para só então iniciar os ensaios.

Para possibilitar a execução das etapas dos ensaios com rapidez e assegurando uma vedação de boa qualidade, adotou-se um conjunto de válvulas e conexões de engate rápido normalmente utilizadas em sistemas pneumáticos, unidas por tubos plásticos de 4mm, conforme ilustrado na Figura 20.

Para colocar uma quantidade conhecida de hexano no interior do sistema, utilizou-se uma seringa, que era pesada com e sem solvente de forma que, por diferença de massa, fosse possível determinar a quantidade injetada.



Figura 20 - Válvulas, conexões e mangueiras utilizadas.

3.2 Farelo de soja

O farelo de soja desengordurado foi obtido na saída de um extrator comercial, modelo Rotocell, tendo sido lavado com hexano comercial.

As amostras são oriundas de processo de extração por solvente, coletadas em etapa que precede o dessolventizador, de forma que logo após a coleta continham aproximadamente 30% de hexano retido em base úmida (m/m).

Em uma etapa prévia, as amostras foram deixadas secar ao ar; no entanto, mesmo após várias horas, era perceptível o odor do solvente. É muito provável que contivessem hexano e impregnado. Para evitar que isto interferisse nos ensaios era necessária a remoção mais completa possível destes compostos, porém com cuidado para preservar a estrutura da proteína, que pode facilmente desnaturar com aplicação do calor em excesso. Para forçar a remoção do hexano respeitando a estrutura protéica, a amostra foi fechada no vaso flangeado e submetida a vácuo durante longo tempo à temperatura ambiente.

Por peneiramento, foi removida a fração mais fina, cujo diâmetro de partículas fosse inferior a 1 mm.

3.3 Hexano

O n-hexano é um hidrocarboneto de fórmula geral C_6H_{14} e, nos experimentos, foi utilizado hexano HPLC de marca Merck.

Massa molecular: 86,17 g/gmol

Massa específica: 0,659 g/mL

3.4 Vácuo

Para a condução dos experimentos, foi utilizada uma bomba de vácuo do tipo diafragma com dois estágios marca Thomas Compressor & Vacuum Pumps, Sheboygan, WI – USA 346-1, Modelo no. 2107VG20TFEL-120A, 230V, 60Hz, 5A, Fornecedor Marconi Equipamentos para Laboratório 19 421 0110 / 421 7647, Patrimônio da FEESC 002765.

De acordo com o fabricante, sua capacidade de vácuo máximo é de 28,3” Hg ou 959 mbar.

Para medir a pressão no interior do sistema foi utilizada uma coluna de vidro em U preenchida com mercúrio até a metade da altura. Um ramo da coluna de vidro em U foi conectado a uma mangueira e esta era conectada ao sistema no ponto onde fosse conveniente efetuar a medição.

3.5 Critério de Exclusão

Alguns valores medidos podem extrapolar a tendência dominante.

Estes valores podem ser medições erradas, como podem também representar certo fenômeno físico de interesse. Por este motivo, estes valores que fogem à tendência dominante não podem ser descartados sem recorrer a critério consistente para sua eliminação.

Em n medições de uma grandeza, onde n é grande, de modo que os resultados seguem uma distribuição Gaussiana, esta distribuição fornece a probabilidade de que um dado valor medido esteja desviado de um valor da média esperada. Não se pode esperar probabilidade menor que $1/n$. Assim, se a probabilidade para o desvio de um valor medido é menor que $1/n$, pode-se qualificá-lo para ser eliminado do conjunto de dados.

O critério de Chauvenet é um critério que especifica que um valor medido pode ser rejeitado se a probabilidade m de obter o desvio em relação à média é menor que $1/2n$. A Tabela 4 lista valores da razão do desvio em relação ao desvio padrão para vários valores de n conforme este critério.

Para aplicar o critério de Chauvenet na eliminação de valores duvidosos, em primeiro lugar calcula-se o desvio médio e o desvio padrão do conjunto de dados medidos. Calcula-se a razão do desvio individual para o desvio padrão, ΔR , sendo que $\Delta R = (x_i - \bar{x})/\sigma$, compara-se com um valor de referência, $\Delta R_0 = d_{m\acute{a}x}/\sigma$, que depende do número de medidas, conforme apresentado na Tabela 4. O valor medido é rejeitado quando $\Delta R > \Delta R_0$ ou seja, quando apresentar desvio superior ao previsto na tabela.

Para a apresentação dos dados finais, um novo valor médio e um novo desvio padrão são calculados, sem incluir os pontos eliminados. Se diversos pontos extrapolarem o critério-limite estabelecido, é provável que o sistema de instrumentação seja inadequado, ou que o processo que está sendo medido seja extremamente variável.

Tabela 4 - Critério de Chauvenet para rejeição de valor medido

n	$\Delta R_0 = d_{m\acute{a}x}/\sigma$	n	$\Delta R_0 = d_{m\acute{a}x}/\sigma$
3	1,38	15	2,13
4	1,54	20	2,24
5	1,65	25	2,33
6	1,73	50	2,57
7	1,80	100	2,81
8	1,87	300	3,14
9	1,91	500	3,29
10	1,96	1000	3,48

Erros em medições podem ser caracterizados por uma função normal, e o desvio padrão σ pode ser reduzido aumentando-se o número de medições, que por sua vez é limitado pelo custo experimental. Deve-se considerar também que o erro sistemático presente na medição não é uma variável aleatória, e os procedimentos estatísticos podem ser efetivamente usados para “condicionar” erroneamente dados experimentais com valores medidos.

3.6 Procedimento

Para o procedimento experimental, foram seguidas três etapas, cada uma delas composta de vários passos:

3.6.1 *Determinação do volume dos vasos.*

O objetivo desta etapa é determinar, por meio de injeção de uma quantidade conhecida de hexano, os volumes dos vasos:

- a. Acoplar um dos vasos à bomba de vácuo conforme configuração 1 (Figura 21).
- b. Ligar a bomba de vácuo.
- c. Abrir a válvula que liga o vaso à bomba de vácuo.
- d. Manter bombeando até o melhor vácuo possível.
- e. Fechar a válvula que liga o vaso à bomba de vácuo.
- f. Anotar a pressão inicial P_0 e a temperatura T .
- g. Com auxílio de uma seringa, pesar cerca de 7g de hexano. Anotar a quantidade pesada.
- h. Injetar o hexano abrindo a válvula entre o vaso e o êmbolo, com cuidado para permitir a entrada apenas do hexano.
- i. Fechar a válvula.
- j. Aguardar até a pressão estabilizar. Anotar a pressão P_1 .

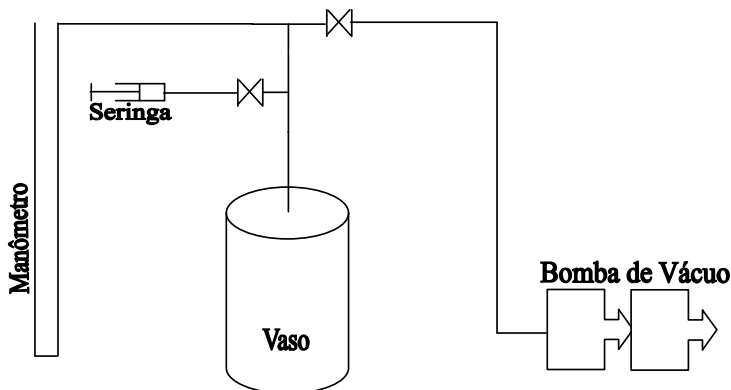


Figura 21 - Configuração de montagem 1

No momento em que o hexano é injetado no sistema a baixa pressão, o mesmo tende a se vaporizar, de acordo com a curva de equilíbrio, provocando um aumento na pressão proporcional à quantidade. Esta variação na pressão ΔP é medida e anotada.

Considerando que se está trabalhando com um hidrocarboneto sob baixa pressão, pode-se considerar que o hexano em estado gasoso comporta-se como um gás ideal. Então:

$$PV = nRT \quad (29)$$

$$V [L] = nRT/\Delta P \quad (30)$$

$$n = \text{massa de hexano [g]}/86,17 \text{ g/gmol}$$

$$R = 0,082 \text{ L.atm / (K.gmol)}$$

$$T = \text{temperatura [K]}$$

$$\Delta P [\text{atm}] = (P1 - P0) = (P1 [\text{mmHg}] - P0[\text{mmHg}])/760$$

mmHg/atm

3.6.2 Determinação do volume específico da amostra sólida.

Nesta etapa será determinado o volume específico do farelo de soja, por meio de injeção de quantidade conhecida de nitrogênio. O nitrogênio será admitido no vaso 2 para possibilitar a determinação do número de moles deste gás. Na sequência ele será liberado para ocupar também o vaso 1, que conterá a amostra de farelo. O experimento será realizado antes sem farelo e depois com farelo, possibilitando a

determinação do volume ocupado pela diferença de pressão final do sistema.

- a. Pesar cerca de 1,5 kg de farelo de soja. Anotar a massa.
- b. Colocar a amostra no vaso 1 (flangeado).
- c. Acoplar os dois vasos à bomba de vácuo conforme configuração 2 (Figura 22).
- d. Ligar a bomba de vácuo.
- e. Abrir a válvula que liga os vasos à bomba de vácuo.
- f. Extrair o ar dos vasos, fazendo vácuo.
- g. Fechar a válvula que liga os vasos à bomba de vácuo.
- h. Aguardar 5 minutos.
- i. Se a pressão estabilizar, anotar a pressão P_0 e a temperatura T .
- j. Fechar a válvula que interliga os vasos.
- k. Insuflar N_2 no vaso 2 (sem flange) até que a pressão absoluta se aproxime de 1 atm. Anotar a pressão P_1 .
- l. Abrir a válvula que interliga os vasos.
- m. Acompanhar a pressão até estabilizar. Anotar a pressão P_2 .

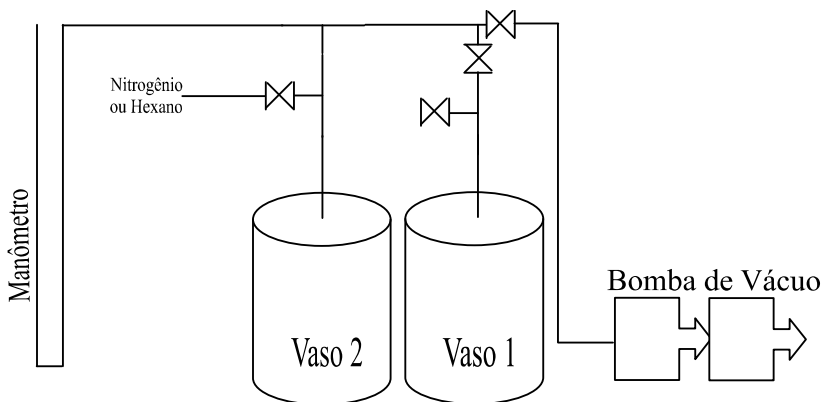


Figura 22 - Configuração de montagem 2

3.6.3 Determinação da capacidade de adsorção de hexano pela amostra sólida.

Conhecendo-se os volumes dos vasos, a quantidade e também o volume específico do farelo, pode-se determinar a quantidade de hexano adsorvida pela amostra, considerando a alteração causada pelo fenômeno na pressão final do sistema.

Os passos seguidos nesta etapa são os que seguem:

- a. Pesar cerca de 1,5 kg de farelo de soja. Anotar a massa.
- b. Colocar a amostra no vaso 1 (flangeado).
- c. Acoplar os vasos à bomba de vácuo conforme configuração 2 (Figura 22).
- d. Ligar a bomba de vácuo.
- e. Abrir a válvula que liga os vasos à bomba de vácuo.
- f. Manter bombeando até o melhor vácuo possível.
- g. Fechar a válvula que liga os vasos à bomba de vácuo.
- h. Aguardar 5 minutos.
- i. Se a pressão estabilizar, anotar a pressão P_0 e a temperatura T .
- j. Fechar a válvula que interliga os dois vasos.
- k. Com auxílio de uma seringa, pesar a quantidade de hexano.
- l. Injetar o hexano abrindo a válvula entre o vaso e o êmbolo.
- m. Fechar a válvula.
- n. Pesar novamente a seringa e anotar a quantidade injetada.
- o. Aguardar até a pressão constante. Anotar a pressão P_1 .
- p. Abrir a válvula que interliga os vasos.
- q. Aguardar até a pressão constante. Anotar a pressão P_2 .

Todos os dados foram tabulados e tratados em planilha eletrônica Excel e estão apresentados no próximo capítulo, Resultados e Discussão.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os principais resultados obtidos no presente trabalho.

Foi feita a caracterização físico-química da lâmina de soja desengordurada, no laboratório da Perdigão, sendo obtidos os resultados apresentados na Tabela 5.

Com auxílio de uma proveta de 500 mL e de uma balança, foi determinada para o farelo de soja sem comprimir a massa específica aparente: 278 Kg/m³.

Tabela 5 - Caracterização físico-química da lâmina de soja desengordurada

Umidade	Extrato Etéreo	Proteína Bruta	Fibra Bruta	Atividade Ureásica	Índice de Dispersibilidade Protéica
10,95%	0,38%	49,69%	4,00%	1,90 pH	87,44%

Através da Equação de Antoine, é possível calcular a pressão de vapor:

$$\ln(p^*) = A - \frac{B}{C+T} \quad (31)$$

onde p^* é a pressão de vapor em mm_{Hg}, A, B e C são constantes tabeladas para cada substância e T é a temperatura em Kelvin.

Os valores das constantes para o hexano são: A=6,87776; B=1.171,53 e C=-48,78, válidos para o intervalo de 245 K a 370 K (HIMMELBLAU, 1984, Apêndice G).

Desta forma, foi construída a curva da pressão de vapor do hexano em função da temperatura (Figura 23), prevendo a pressão de equilíbrio, de forma a evitar a presença de hexano líquido no interior dos vasos.

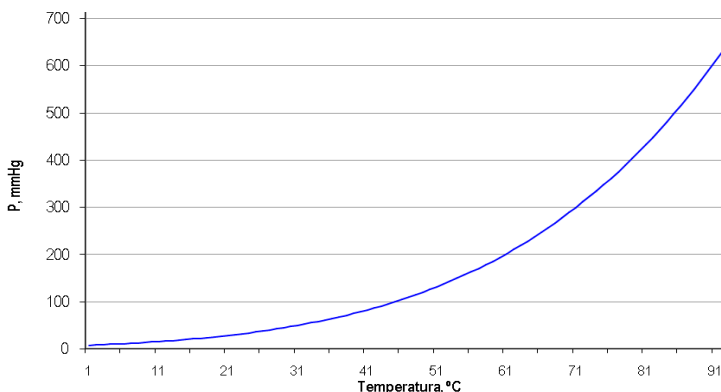


Figura 23 - Pressão de vapor do hexano pela equação de Antoine.

4.1 Volume dos vasos

Os resultados obtidos nos ensaios experimentais para a medição do volume do vaso flangeado e do vaso não-flangeado estão apresentados nos APÊNDICES A e B, respectivamente. Na primeira coluna é apresentada a ordem sequencial do ensaio, em seguida a temperatura, as massas da seringa, com e sem hexano, para possibilitar o cálculo da quantidade injetada, o vácuo com relação à pressão atmosférica, o número de mols de hexano calculado com base na pesagem da seringa, constante dos gases universal, temperatura convertida em Kelvin, variação da pressão já convertida para atm, o volume calculado para o vaso com base nos dados das colunas anteriores. Na sequência é apresentada a pressão relativa à saturação conforme equação de Antoine, que permite avaliar se não há possibilidade de presença de hexano líquido e, em seguida, o desvio do resultado com relação à média. A próxima coluna apresenta a razão do desvio com relação ao desvio padrão, que possibilita aplicar o critério de exclusão de Chauvenet e, finalmente, o volume calculado em cada ensaio já excluídos os dados cujo desvio tenha ficado acima do aceitável.

Após a aplicação do critério de Chauvenet para esta série de ensaios, é realizado um tratamento estatístico dos dados, obtendo-se o volume médio, a variância, desvio padrão e desvio absoluto médio, para as n medições, conforme apresentado na Tabela 6.

Tabela 6 - Resumo do tratamento estatístico da medição dos volumes dos vasos

	Volume médio (L)	Variância	Desvio Padrão	Desvio Absoluto Médio	Medições
Vaso flangeado	16,49	0,542	0,736	0,562	93
Vaso não-flangeado	15,81	0,663	0,814	0,598	88

Agrupando as medições em faixas para comparação em gráficos de distribuição Gaussiana, tem-se a distribuição Gaussiana do volume do vaso flangeado e do vaso não-flangeado, apresentada nas Figuras 24 e 25, respectivamente.

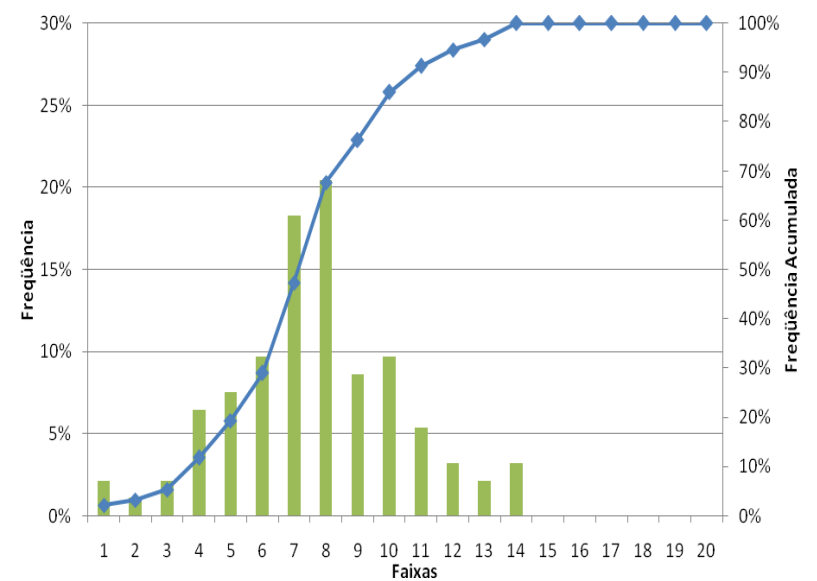


Figura 24 - Distribuição Gaussiana do Volume do Vaso Flangeado

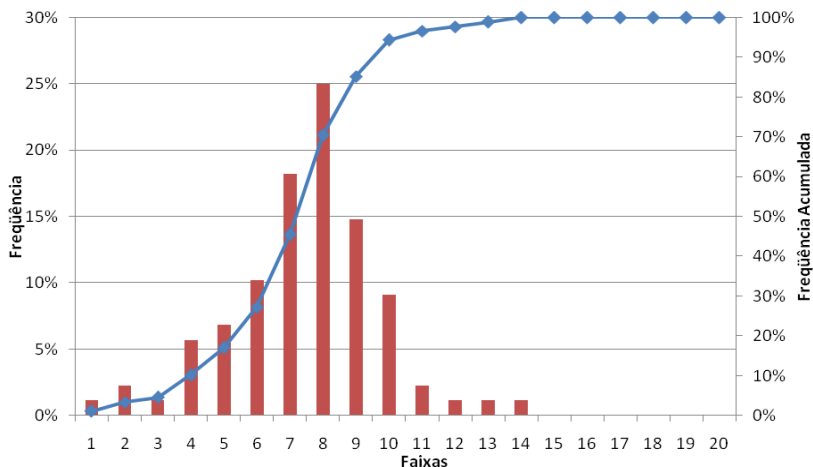


Figura 25 - Distribuição Gaussiana do volume do vaso não-flangeado

As curvas de distribuição gaussiana (Figuras 24 e 25) para ambos os vasos se equivalem, apresentando comportamento similar, indicando que as influências e interferências foram muito semelhantes.

As Figuras 26 e 27 apresentam a influência da temperatura e da pressão na medição do volume dos vasos, respectivamente.

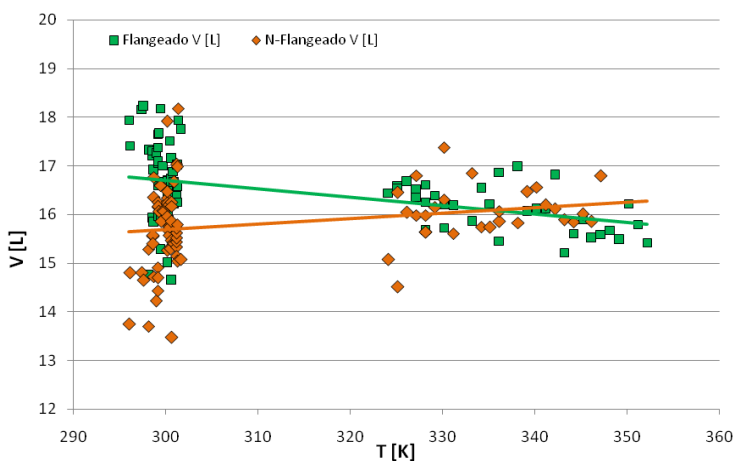


Figura 26 - Influência da Temperatura na medição do volume dos vasos

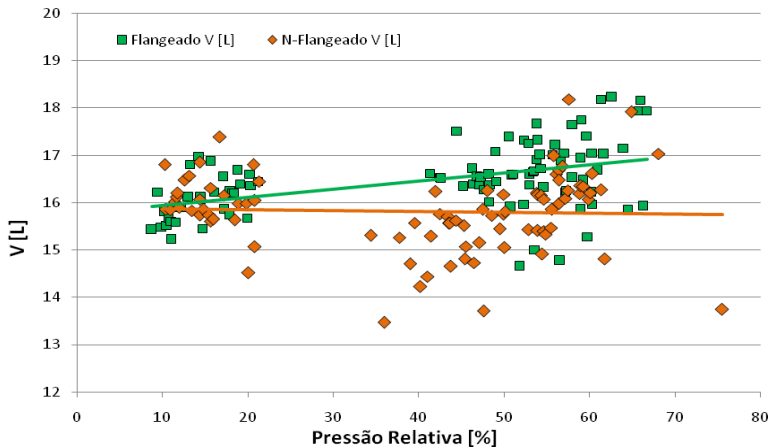


Figura 27 - Influência da Pressão na medição do volume dos vasos

Considerando que, conforme demonstrado nos gráficos das Figuras 26 e 27, a variação dos volumes medidos em função da temperatura e da pressão no intervalo de medição é menor que o erro, pode-se concluir que estas variáveis não têm influência considerável sobre as medições feitas.

Como se pode observar na Tabela 7, há bastante dispersão nos resultados coletados e o erro das medições é relativamente grande, levando em conta a incerteza de medição apurada.

Tabela 7 - Dados estatísticos da medição dos volumes dos vasos.

	Certeza (%)	Sigmas	Mínimo (L)	Médio (L)	Máximo (L)	Desv. Pad.	Variação +/-	Erro= +/- (%)	Nº Dados
Vaso flangeado	68,27	1	15,75	16,49	17,22	0,74	0,74	4,50	93
	95,45	2	15,01	16,49	17,96	0,74	1,47	8,90	93
	99,74	3	14,28	16,49	18,69	0,74	2,21	13,40	93
Vaso não-flangeado	68,27	1	15,00	15,81	16,63	0,81	0,81	5,20	88
	95,45	2	14,18	15,81	17,44	0,81	1,63	10,30	88
	99,74	3	13,37	15,81	18,26	0,81	2,44	15,50	88

4.2 Determinação do volume específico

Nesta etapa foram considerados os volumes dos vasos determinados anteriormente e, por meio de novos ensaios, foi estimado o volume específico do farelo de soja colocado no vaso flangeado, em diferentes temperaturas, sendo comparados os resultados com objetivo de analisar a influência da temperatura e da pressão do gás no volume específico medido.

Foram feitas corridas experimentais sem amostra e outras com amostra, possibilitando a comparação dos volumes medidos para o sistema em ambas as condições, de forma a determinar o volume ocupado pela amostra de farelo de soja.

Os APÊNDICES C e D apresentam os resultados obtidos na determinação do volume específico, sem amostra e com amostra, respectivamente.

Para se verificar a influência da temperatura e da pressão, expressa pela quantidade de nitrogênio injetada no sistema, foram construídas as Figuras 28 e 29, respectivamente, onde é possível se visualizar o volume interno medido em função destas duas variáveis.

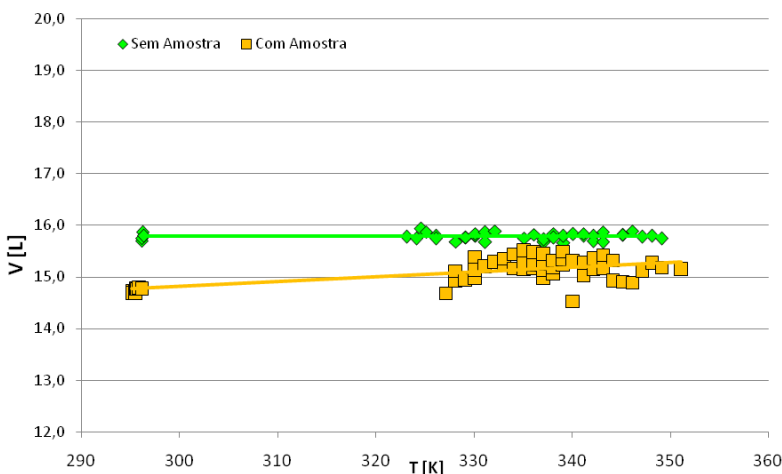


Figura 28 - Influência da temperatura na medição dos volumes com nitrogênio

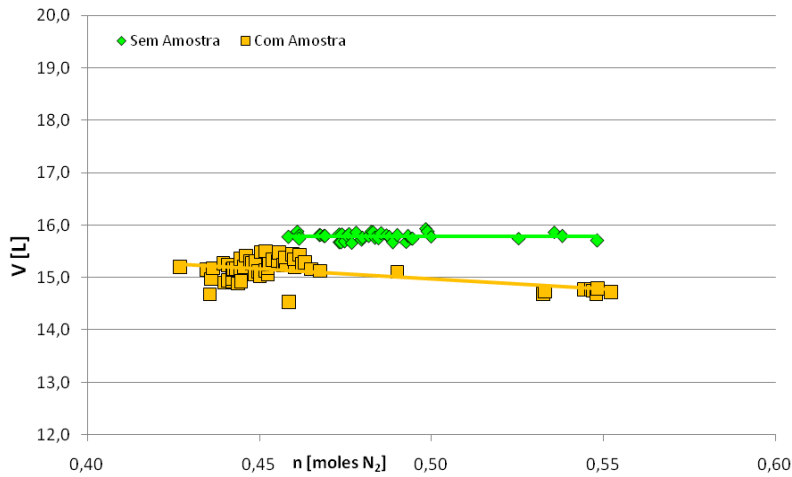


Figura 29 - Influência da pressão na medição dos volumes com nitrogênio

Analisando-se as Figuras 28 e 29, pode-se constatar que a influência da temperatura e da pressão não são importantes nas medições efetuadas nesta etapa.

A Tabela 8 apresenta um comparativo dos resultados obtidos sem e com amostra.

Tabela 8 - Comparativo dos resultados de volume sem e com amostra

	Valor médio [L]	Desvio Padrão	Medições, n
Sem amostra	15,783	0,067	40
Com amostra	15,113	0,241	57

Da diferença entre os volumes medidos sem e com amostra, foi calculado o volume ocupado por ela, 0,670 L. Dividindo pela massa de amostra 0,670L/1,501kg, calcula-se o volume específico 0,446 L/kg de farelo, sendo que o desvio padrão dos resultados da medição do volume sem amostra foi de 0,067 e com amostra foi de 0,241L.

4.3 Determinação da Adsorção

Para diferentes temperaturas e pressões relativas à saturação, foram feitas as medições da quantidade de hexano adsorvida por uma amostra de farelo de soja.

Os dados coletados estão apresentados no APÊNDICE E, onde na última coluna também estão apresentados os resultados para os cálculos de quantidade de hexano adsorvido.

Foram desprezados os dados 13 a 17 devido a pressão relativa à saturação ter ficado acima de 100%, indicando que as condições termodinâmicas possibilitavam a existência de hexano líquido no sistema ao final das corridas experimentais. Foram desprezados os ensaios nos quais a adsorção calculada foi menor do que zero por se considerar que outros fatores pudessem ter interferido nos resultados.

Feitas estas exclusões, foi montada a Tabela 9 onde os dados de adsorção selecionados foram agrupados por temperatura e em ordem crescente de concentração de hexano na fase gasosa, P/Psat.

Tabela 9 - Dados de adsorção selecionados

Nº	T [K]	P/Psat	H [g/100g]	Temp.	Desvio	Chauvenet	
12	290,8	83,0%	86,52	17 °C	0,2368	Valor médio	87,82
10	290,2	88,5%	88,32		0,0920	Desvio Padrão	5,49
11	290,2	90,2%	92,10		0,7810	Medições, n	5
8	290,2	92,7%	79,22		1,5677	d_{\max}/σ	1,65
9	290,2	95,0%	92,93		0,9316		
20	298,8	31,6%	22,39	25 °C	0,5567	Valor médio	18,27
19	298,2	32,5%	14,61		0,4951	Desvio Padrão	7,40
26	298,2	33,0%	16,84		0,1939	Medições, n	9
22	298,0	33,1%	10,46		1,0558	d_{\max}/σ	1,91
27	298,2	33,5%	24,57		0,8506		
24	298,2	33,5%	23,36		0,6878		
23	298,0	33,8%	22,26		0,5390		
25	298,0	33,9%	25,97		1,0402		
18	297,2	35,0%	3,99		1,9296		
7	336,2	8,9%	2,06	61 °C	0,0418	Valor médio	2,11
6	335,2	9,3%	1,48		0,5277	Desvio Padrão	1,20
5	334,2	9,9%	3,81		1,4156	Medições, n	4
3	330,2	10,7%	1,10		0,8461	d_{\max}/σ	1,54

O critério de exclusão de Chauvenet foi aplicado a cada conjunto de dados referente a cada temperatura separadamente. No entanto somente o ensaio N° 18, com desvio de 1,9296 foi excluído por não atender ao critério, que prevê para 9 medições um desvio máximo de 1,91.

Com estes dados foi graficada a quantidade de hexano adsorvida em função da pressão relativa, bem como traçadas as curvas passando pela origem resultantes de regressão linear, conforme ilustrado na Figura 30.

Nota-se que, devido aos inúmeros dados excluídos, os pontos selecionados agrupam-se em faixas estreitas de pressão relativa.

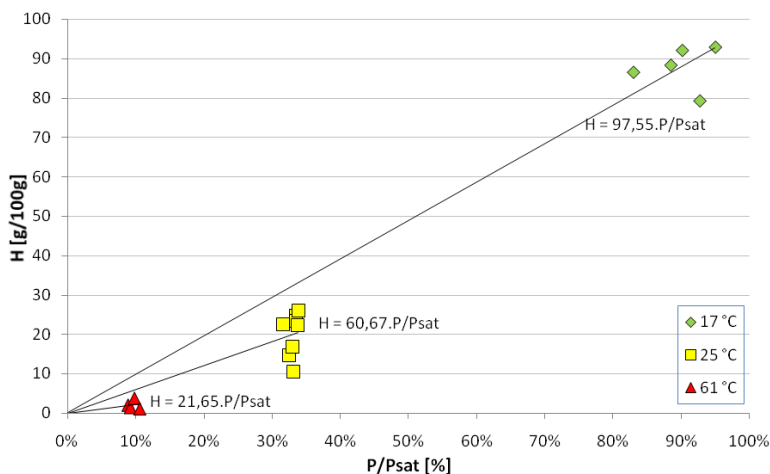


Figura 30 - Adsorção em função da pressão relativa

As curvas traçadas para cada temperatura são as isotermas de Henry, onde a inclinação da reta representa a constante de Henry.

Desta forma, tem-se que a 17°C a quantidade de hexano adsorvido em cada 100g de farelo é de 97,55g multiplicado pela fração relativa à saturação de hexano na fase gasosa. De forma análoga a 25°C tem-se 60,67g e para 61°C tem-se 21,65g.

A quantidade de hexano adsorvido pelo farelo diminui com o aumento da temperatura e aumenta com o aumento da concentração de hexano no meio gasoso.

Este comportamento fica evidenciado quando se grafica os três valores medidos, conforme apresentado na Figura 31.

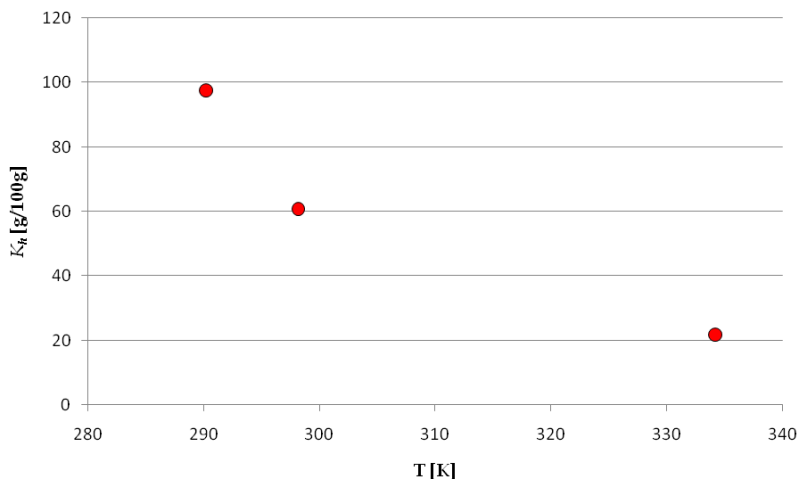


Figura 31 - Constante de Henry em função da temperatura

Estes resultados, tais como se apresentam, possibilitaram a análise frente às variáveis de temperatura e concentração de hexano na fase gasosa, como foi proposto inicialmente.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Foi identificado na literatura um processo proposto por Cardarelli (1999) para determinação das isothermas de equilíbrio para o hexano em farelo de soja. O processo é gravimétrico e consiste na utilização de uma balança de Cahn acoplada a um sistema de saturação de nitrogênio por hexano, um mecanismo de controle de temperatura e um sistema eletrônico de coleta de dados.

Foi apresentado um modelo matemático de Cardarelli *et al.* (2002) utilizado para a modelagem do fenômeno da dessolventização do farelo de soja, de acordo com o qual se verifica que o conteúdo de hexano decresce com a temperatura e aumenta drasticamente com a atividade de hexano. Esta modelagem, desenvolvida por Cardarelli *et al.* (2002), está baseada em balanço de massa e equações descrevendo o fluxo de solvente na partícula e através do dessolventizador, tendo sido apresentados os resultados da simulação numérica. Cardarelli *et al.* (2002) concluem que a dispersão não é um fenômeno importante para a dessolventização de farelo. Já a velocidade do sólido no leito afeta fortemente a retenção final de solvente. A temperatura afeta razoavelmente a retenção. Das três fases presentes, a que mais retém solvente é o óleo residual, seguido pela fase sólida e, por último, o gás presente nos poros. O tamanho das partículas tem efeito considerável sobre o residual de solvente e a porosidade do leito é pouco significativa.

Este trabalho apresenta uma proposta experimental para a determinação do conteúdo de hexano presente em farelos de soja, remanescente do processo de extração de óleo de uma unidade industrial. É proposta uma montagem experimental para levantamento das isothermas de equilíbrio para hexano em farelo de soja, utilizando-se dos princípios da termodinâmica, observando a pressão resultante antes e após a exposição de uma amostra de farelo de soja ao hexano gasoso em ambiente com temperatura controlada.

No presente trabalho foram realizados 339 ensaios em diferentes configurações e condições para obter os dados de adsorção em diferentes temperaturas e concentrações de hexano no meio gasoso. Os dados obtidos pela metodologia experimental foram submetidos a um procedimento estatístico e aplicado o critério de exclusão de Chauvenet para avaliar a significância dos resultados.

Com estes dados foram construídas as isothermas e foi calculada a constante de Henry para o farelo de soja, de forma que pode-se prever a concentração do hexano no farelo de soja em determinadas condições.

Os resultados obtidos estão consistentes, pois a quantidade de hexano adsorvido pelo farelo diminui com o aumento da temperatura e aumenta com o aumento da concentração de hexano no meio gasoso.

Levando-se em conta que, em projetos de equipamentos e instalações industriais, é sempre aplicado um fator de segurança que pode variar desde 5% até 50%, as constantes determinadas neste trabalho apresentam razoável qualidade e permitem sua utilização para este fim.

Estes resultados, tais como se apresentam, possibilitaram a análise frente às variáveis de temperatura e concentração de hexano na fase gasosa, como foi proposto inicialmente.

Apesar de ter se buscado uma metodologia experimental robusta, de baixo custo e de fácil implementação e operação, devido às grandes flutuações obtidas nos valores da massa de hexano adsorvida no farelo de soja, sugere-se que a metodologia experimental proposta neste trabalho sofra melhorias na forma de dosagem de hexano, controle da temperatura, umidade da amostra sólida e forma de medição da concentração do hexano no meio gasoso, visando obter o rígido controle de parâmetros como teor de umidade na amostra, temperatura, além da utilização de métodos mais precisos para medição da concentração de hexano, como métodos cromatográficos.

Nos ensaios em que a dessorção encontrada foi negativa, pode ter ocorrido mudança de fase da água presente na forma de umidade, causando variação da pressão, interferindo nos resultados. Sugere-se que o farelo seja previamente seco em condições severamente controladas.

Uma forma mais precisa de dosagem de hexano no interior do sistema é recomendada, já que o fator mais importante para o processo de dessolventização é a determinação da concentração do solvente.

Recomenda-se efetuar ensaios em temperatura constante e controlada de forma eficaz, variando em faixa mais ampla a concentração do hexano na fase gasosa, de maneira a permitir a visualização da forma da curva, bem como a determinação dos parâmetros dos modelos de isoterma que mais se ajustam aos dados experimentais.

Para se assegurar que o hexano gasoso tenha acesso a todas as partículas, recomenda-se também desenvolver uma forma de agitação da amostra sólida durante a realização dos ensaios.

REFERÊNCIAS

ABIOVE - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE ÓLEOS VEGETAIS. **Oferta/Demanda**. Disponível em: <<http://www.abiove.com.br>>. Acesso em: 06 julho 2009.

BRUNAUER, S.; DEMING, L.S.; DEMING, W.E.; TELLER, E. **On a theory of the van der Waals adsorption of gases**. Journal of the American Chemical Society, v. 62, p. 1.723-1.732, 1940..

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. **Adsorption of Gases in Multimolecular Layers**. J. Amer. Chem. Soc., v. 60, p. 309–319, 1938.

CARDARELLI, D., **Modelado del Proceso de Desolventizado de Harinas Vegetales**, Doctoral Thesis, U.N.S., Bahía Blanca, Argentina, 1999.

CARDARELLI, D. A.; CRAPISTE, G. H., **Hexane Sorption in Oilseed Meals**. Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 73, p. 1657-1662, 1996.

CARDARELLI, D. A.; CRAPISTE, G. H.; MATTEA, M. A., **Modeling and Simulation of an Oilseed Meal Desolventizing Process**, Journal of Food Engineering, v. 52, p. 127-133, 2002.

CONAB - MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Companhia Nacional de Abastecimento. **Safras. Brasil por Produtos**. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br>>. Acesso em: 06 julho 2009.

CRANK, J. **The mathematics of diffusion**. Oxford: Clarendon Press, 1975.

CROWN IRON WORKS COMPANY, **Technologies, Extraction**, Disponível em: <<http://www.crowniron.com>>. Acesso em 06 julho 2009.

DAHLEN, J. A. H.; LINDH, L. A., **Mass balance of hexane losses in an extraction plant**. Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 60, p. 2009–2010, 1983.

DESMET BALLESTRA. **Technologies**. Disponível em:
<<http://www.desmetgroup.com>>. Acesso em: 06 julho 2009.

EMBRAPA - MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Soja**. Disponível em: <<http://www.cnpso.embrapa.br>>. Acesso em: 31 janeiro 2009, 2009a.

EMBRAPA Soja
<http://www.cnpso.embrapa.br/index.php?op_page=112&cod_pai=33>;
Acesso em: 20 fevereiro 2009, 2009b.

FAHMY, A. **Membrane Processes for the Dehydration of Organic Compounds**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Hannover, Alemanha, 2002.

FINLAYSON, B. A. **Nonlinear analysis in chemical engineering**. New York: McGraw-Hill, 1980.

FISPQ - **Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico**. Disponível em:
<<http://www.higieneocupacional.com.br/download/hexano-petrobras.pdf>>. Acesso em: 09 julho 2009.

FREUNDLICH, H. M. F. **Zeitschrift für physikalische Chemie** (Leipzig). v. 57A, p. 385- 470, 1906.

GRANT, D. R.; EAGER, R. L.; PEPPER, J. M.; MATHEWS, J. F., **Factors Affecting the Desolventization of Canola Meal**. Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 60, p. 1867-1875, 1983.

GREENKORN, R. A. **Flow phenomena in porous media**. New York: Marcel Dekker, 1983.

HIMMELBLAU, David H. **Engenharia Química - Princípios e Cálculos**. 4a edição Editora Prentice-Hall do Brasil LTDA, 506 p., 1984.

KAGAWA, A. **Standard table of food composition in Japan**. Tokyo: University of Nutrition for Women, p. 104-105, 1995.

KARNOFSKY, G., **Recovering water-immiscible solvents from oilseeds**. Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 62, p. 693–696, 1985.

KOUYOUMDJIEV, M. S., **Kinetics of Adsorption from Liquid Phase on Activated Carbon**. Thesis of doctor at the Eindhoven University of technology, December 1992.

MILLIGAN, E. D., **Flash Desolventizers**. Oil Mill Gazette. Nov: 10–15, 1976.

NAVARRO, M. L. M. **Estudo da Transferência de Massa no Processo de Extração com Solvente de Óleos Vegetais em Colunas de Leito Fixo**, 87 f., Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Curso de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.

RADKE, C. J.; PRAUSNITZ, J. M., **Adsorption of organic solutes from dilute aqueous solution on activated carbon**. Ind. Eng. Chem. Fundam., v. 11, n. 4, p. 445-451, 1972.

ROQUES, M.; NAIHA, M.; BRIFFAUD, J., **Hexane sorption and diffusion in rapeseed meals**. In B. M. Mc Kenna (Ed.), Engineering and foods, vol. 1, p. 13–21. Barking: Elsevier, 1984.

RUETSCH, L.; MARTINELLO, M.; AMBROGI, A.; MATTEA, M., **Desolventizing of oilseed meals**. In Proceedings of the IV Congreso Argentino de Ingeniería Química, Santa Fe, Argentina, 1994.

RUTHVEN, D. M., **Encyclopedia of Separation Technology**, A Kirk-Othmer Encyclopedia. 1st Ed., John Wiley & Sons, New York, 1997.

RUTHVEN, D. M., **Principles of Adsorption and Adsorption**. John Wiley & Sons. Interscience Publication, New York, 433 p., 1984.

SHERWOOD, T. K.; PIGFORD, R. L.; WILKE, C. R., **Mass transfer**. New York: McGraw-Hill, 1975.

SCHUMACHER, H., **Ultimate energy possibilities in conventional solvent extraction**. Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 60, p. 417–419, 1983.

SIPOS, E.; WITTE, N. H., **The desolventizer-toaster process for soybean oil meal**. Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 38, n. 11-12, p.17–19, 1961.

SLATTERY, J. C., **Momentum, energy, and mass transfer in continua** (2nd Ed.). New York: Krieger, (1981).

THOMAS, G. C.; **Análise Teórico-Experimental da Extração de Óleo de Soja em Instalação Industrial do Tipo Rotocell**, 140 f., Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), Curso de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul 2003.

USDA - UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE. **Economic Research Service. The Economics of Food, Farming, Natural Resources and Rural America. Data Product**. Disponível em: <www.ers.usda.gov>. Acessado em agosto 2004.


VAN NESS, H. C.; SMITH, J. M., **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 3 ed. Rio de Janeiro, Ed. Guanabara Koogan S.A., 593 p., 1980.

VERNETTI, F. J., **Origem da Espécie, Introdução e disseminação no Brasil**. In: Fundação Cargill. Soja: Planta, Clima, Pragas, Moléstias e Invasoras. Campinas, 1983.


WOLFF, J. P., **Residual hexane in meals**. Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 60, p. 220–223, 1983.

APÊNDICES

Apêndice A - Medição do volume do vaso flangeado

n	T _{amb}	Pesagem hexano		Vácuo		n	T _{amb}	P		P _{relativa}	Razão	
		m _{hexa} [g]	m _{vaso} [g]	P ₀ [mmHg]	P ₁ [mmHg]			[atm]	%		V [L]	Desvio
1	26,9	19,7373	12,4452	660,2	546,3	0,0846	300,1	0,1499	59,0%	13,89	-2,56	 2,91
2	26,4	19,7686	12,4646	663,1	564,0	0,0848	299,6	0,1304	60,2%	15,97	-0,48	
3	27,0	19,8617	12,5542	662,7	562,8	0,0848	300,2	0,1314	58,9%	15,88	-0,57	0,65
4	27,2	18,9156	12,5619	658,9	572,1	0,0737	300,4	0,1142	50,8%	15,90	-0,55	0,62
5	27,2	20,0896	12,5662	656,9	556,1	0,0873	300,4	0,1326	60,1%	16,21	-0,24	0,27
6	27,0	19,8821	12,5370	656,6	559,8	0,0852	300,2	0,1274	59,2%	16,47	0,02	0,03
7	26,7	19,8577	12,3909	656,9	559,8	0,0867	299,9	0,1278	60,9%	16,68	0,23	0,26
8	27,0	19,6165	12,4157	657,2	562,6	0,0836	300,2	0,1245	58,0%	16,52	0,07	0,08
9	27,0	19,0842	12,4291	658,0	561,7	0,0772	300,2	0,1267	53,6%	15,00	-1,45	1,65
10	27,5	18,9366	12,3811	657,8	560,5	0,0761	300,7	0,1280	51,8%	14,65	-1,80	2,05
11	27,8	19,7663	12,4498	658,9	560,7	0,0849	301,0	0,1292	57,1%	16,22	-0,23	0,26
12	27,5	20,5014	12,4016	657,9	555,2	0,0940	300,7	0,1351	64,0%	17,15	0,70	0,80
13	28,0	20,3512	12,3890	657,8	555,9	0,0924	301,2	0,1341	61,7%	17,02	0,57	0,65
14	28,1	19,8444	12,4277	656,9	557,5	0,0861	301,3	0,1308	57,2%	16,26	-0,19	0,22
15	28,0	20,1408	11,3626	657,5	556,6	0,1019	301,2	0,1328	68,0%	18,95	2,50	2,84
16	28,2	20,5345	11,9893	656,7	552,9	0,0992	301,4	0,1366	65,7%	17,94	1,49	1,70
17	28,0	20,2241	12,4387	656,4	556,9	0,0903	301,2	0,1309	60,3%	17,04	0,59	0,67
18	25,0	18,8546	12,3748	659,1	564,5	0,0752	298,2	0,1245	56,5%	14,77	-1,68	1,91
19	25,5	20,1716	12,4233	659,2	554,1	0,0899	298,7	0,1383	66,2%	15,92	-0,53	0,60
20	25,6	20,0015	12,4372	660,4	557,2	0,0878	298,8	0,1358	64,4%	15,84	-0,61	0,70
21	26,0	18,3508	12,5502	650,1	554,8	0,0673	299,2	0,1254	48,6%	13,17	-3,28	3,73
22	26,0	18,6560	12,4129	658,9	574,3	0,0725	299,2	0,1113	52,3%	15,97	-0,48	0,55
23	26,0	18,4431	12,4178	661,1	584,1	0,0699	299,2	0,0987	50,5%	17,38	0,93	1,06
24	26,1	18,7165	12,2793	661,1	582,2	0,0747	299,3	0,1038	53,7%	17,66	1,21	1,37
25	26,3	19,6606	12,4451	661,6	559,3	0,0837	299,5	0,1346	59,8%	15,28	-1,17	1,33

n	T _{amb}		Pesagem hexano		Vácuo		n	T _{amb}	□P	P _{relativa}	Razão	
	[°C]	m _{cheta} [g]	m _{variz} [g]	P ₀ [mmHg]	P ₁ [mmHg]	[gmol]	[K]	[atm]	%	V [L]	Desvio	$\frac{d_{1,1}}{d_{1,2}}$
26	28,5	19,9386	12,1701	659,7	564,2	0,0902	301,7	0,1257	59,0%	17,75	1,30	1,47
27	28,0	19,4420	12,3865	658,1	563,9	0,0819	301,2	0,1239	54,6%	16,31	-0,14	0,15
28	27,5	19,3801	12,5041	656,6	567,2	0,0798	300,7	0,1176	54,3%	16,72	0,27	0,31
29	27,7	19,6386	12,4214	658,1	565,1	0,0838	300,9	0,1224	56,6%	16,89	0,44	0,50
30	26,3	19,8934	12,4889	648,4	560,2	0,0859	299,5	0,1161	61,3%	18,18	1,73	1,97
31	26,0	19,4484	12,5309	646,1	561,3	0,0803	299,2	0,1116	58,0%	17,65	1,20	1,36
32	22,9	19,4765	12,4361	653,3	569,5	0,0815	296,1	0,1103	66,7%	17,94	1,49	1,69
33	24,5	19,5080	12,4748	655,7	572,6	0,0816	297,7	0,1093	62,6%	18,22	1,77	2,01
34	25,6	19,3617	12,4501	652,1	563,9	0,0802	298,8	0,1161	58,9%	16,93	0,48	0,55
35	23,0	19,9650	13,6569	660,2	582,6	0,0732	296,2	0,1021	59,6%	17,41	0,96	1,09
36	24,3	20,9962	13,6516	657,9	570,9	0,0852	297,5	0,1145	65,9%	18,16	1,71	1,95
37	25,0	19,9786	13,9863	659,8	585,2	0,0695	298,2	0,0982	52,3%	17,32	0,87	0,99
38	25,5	20,6164	14,0658	658,5	576,3	0,0760	298,7	0,1082	56,0%	17,21	0,76	0,87
39	26,0	20,9270	14,1198	662,8	576,4	0,0790	299,2	0,1137	57,0%	17,05	0,60	0,68
40	26,6	20,7660	14,1387	626,4	541,9	0,0769	299,8	0,1112	54,2%	17,00	0,55	0,63
41	27,0	20,6660	14,1010	664,6	577,6	0,0762	300,2	0,1145	52,9%	16,38	-0,07	0,08
42	27,0	20,1468	14,1429	656,8	577,2	0,0697	300,2	0,1047	48,4%	16,37	-0,08	0,09
43	27,0	20,0701	14,1630	656,5	577,7	0,0686	300,2	0,1037	47,6%	16,27	-0,18	0,20
44	27,1	20,1750	14,1650	656,6	575,1	0,0697	300,3	0,1072	48,2%	16,01	-0,44	0,50
45	27,5	20,1560	14,1675	651,7	572,9	0,0695	300,7	0,1037	47,3%	16,52	0,08	0,09
46	27,4	20,3970	14,2100	652,2	570,4	0,0718	300,6	0,1076	49,1%	16,44	-0,01	0,01
47	27,3	19,7920	14,2070	655,1	585,8	0,0648	300,5	0,0912	44,5%	17,51	1,06	1,21
48	27,5	20,3835	14,2730	654,8	574,7	0,0709	300,7	0,1054	48,3%	16,59	0,14	0,16
49	27,0	20,0190	14,2828	657,6	583,1	0,0666	300,2	0,0980	46,2%	16,71	0,26	0,30
50	27,0	20,8830	14,2486	657,2	570,8	0,0770	300,2	0,1137	53,4%	16,67	0,22	0,25
51	25,5	20,4400	14,1411	652,4	573,8	0,0731	298,7	0,1034	53,8%	17,31	0,86	0,98
52	25,6	20,5365	14,2282	653,8	573,2	0,0732	298,8	0,1061	53,7%	16,91	0,46	0,52
53	25,8	20,4730	14,2250	655,9	577,6	0,0725	299,0	0,1030	52,8%	17,25	0,80	0,91
54	26,0	20,1018	14,2603	656,2	582,2	0,0678	299,2	0,0974	49,0%	17,08	0,63	0,72

n	T _{amb}	Pesagem hexano		Vácuo		n	T _{amb}	P	P _{relativa}	V [L]	Desvio	Razão 
		m _{hexa} [g]	m _{hexa} [g]	P ₀ [mmHg]	P ₁ [mmHg]							
55	26.0	20.6060	14.2940	651.8	569,5	0,0733	299,2	0,1083	52,9%	16,59	0,14	0,16
56	27.2	19,9206	14,2735	653,7	580,6	0,0655	300,4	0,0988	45,1%	16,33	-0,12	0,13
57	27.8	21,2270	14,3940	649,2	559,9	0,0793	301,0	0,1175	55,3%	16,65	0,21	0,23
58	28.0	20,9050	14,3201	651,2	564,8	0,0764	301,2	0,1137	51,0%	16,60	0,15	0,17
59	28.0	20,4673	14,3960	654,9	574,1	0,0705	301,2	0,1063	47,0%	16,37	-0,08	0,10
60	28.1	21,5325	14,3185	649,2	556,8	0,0837	301,3	0,1216	55,7%	17,01	0,56	0,64
61	28.1	20,8970	14,3093	653,2	568,6	0,0765	301,3	0,1139	50,8%	16,57	0,12	0,14
62	28.0	19,9370	14,4430	659,2	586,7	0,0638	301,2	0,0954	42,6%	16,51	0,06	0,06
63	28.0	20,3690	14,3928	649,1	569,7	0,0694	301,2	0,1045	46,3%	16,39	-0,06	0,06
64	70.0	14,7624	9,0356	664,9	571,5	0,0665	343,2	0,1229	11,0%	15,22	-1,23	1,40
65	71.0	14,8501	8,9241	663,8	569,3	0,0688	344,2	0,1243	11,0%	15,61	-0,84	0,96
66	72.0	15,5810	8,8467	665,7	559,9	0,0782	345,2	0,1392	12,2%	15,89	-0,56	0,64
67	73.0	14,9162	8,9408	659,8	563,4	0,0693	346,2	0,1268	10,5%	15,52	-0,93	1,06
68	74.0	15,6410	8,9353	660,1	552,1	0,0778	347,2	0,1421	11,5%	15,59	-0,86	0,98
69	75.0	15,3951	8,9782	663,9	560,8	0,0745	348,2	0,1357	10,7%	15,67	-0,78	0,88
70	76.0	15,0522	8,9512	663,8	564,3	0,0708	349,2	0,1309	9,9%	15,48	-0,97	1,10
71	77.0	14,9694	8,9731	657,1	563,5	0,0696	350,2	0,1232	9,5%	16,22	-0,23	0,26
72	78.0	15,5948	9,0126	665,7	559,9	0,0764	351,2	0,1392	10,1%	15,80	-0,65	0,74
73	79.0	14,8116	8,8804	656,5	560,2	0,0677	352,2	0,1267	8,7%	15,42	-1,03	1,17
74	51.0	15,0205	8,8209	663,5	575,1	0,0719	324,2	0,1163	21,1%	16,44	-0,01	0,01
75	52.0	15,0227	8,8887	666,1	579,3	0,0712	325,2	0,1143	20,3%	16,60	0,15	0,17
76	53.0	14,8001	8,9400	661,2	578,2	0,0680	326,2	0,1091	18,7%	16,67	0,22	0,26
77	54.0	15,5583	8,9842	664,9	569,8	0,0763	327,2	0,1251	20,4%	16,36	-0,09	0,11
78	55.0	14,9160	8,9299	669,7	582,3	0,0695	328,2	0,1150	18,0%	16,26	-0,19	0,22
79	56.0	15,5272	8,9728	671,4	576,2	0,0761	329,2	0,1253	19,1%	16,39	-0,06	0,07
80	57.0	15,2734	8,9946	659,9	563,9	0,0734	330,2	0,1263	17,8%	15,73	-0,72	0,82
81	55.0	15,4301	8,7940	650,6	550,1	0,0770	328,2	0,1322	19,9%	15,67	-0,78	0,88
82	58.0	15,5006	8,8605	659,8	561,5	0,0771	331,2	0,1293	18,1%	16,18	-0,27	0,31
83	57.0	15,3833	8,8683	656,5	560,5	0,0756	330,2	0,1263	18,4%	16,20	-0,25	0,28

n	T _{amb}		Pesagem hexano		Vácuo		n	T _{amb}	□P	P _{relativa}	Razão	
	[°C]	m _{cheta} [g]	m _{vazia} [g]	P ₀ [mmHg]	P _i [mmHg]	[gmol]	[K]	[atm]	%	V [L]	Desvio	$\frac{d_i}{d_s} \cdot \frac{\sigma}{\sigma}$
84	60,0	15,4990	8,8198	661,8	560,3	0,0775	333,2	0,1336	17,2%	15,86	-0,59	0,68
85	63,0	15,0218	8,7678	656,3	557,9	0,0726	336,2	0,1295	14,7%	15,45	-1,00	1,13
86	62,0	15,4478	8,8210	656,2	557,2	0,0769	335,2	0,1303	16,0%	16,23	-0,22	0,26
87	61,0	15,6952	8,8388	665,8	565,6	0,0796	334,2	0,1318	17,1%	16,54	0,09	0,10
88	63,0	15,4956	8,8416	664,1	568,2	0,0772	336,2	0,1262	15,6%	16,87	0,42	0,48
89	65,0	15,3061	8,8560	654,8	561,9	0,0749	338,2	0,1222	14,3%	16,98	0,53	0,60
90	66,0	15,5755	8,8651	660,9	558,4	0,0779	339,2	0,1349	14,4%	16,06	-0,39	0,44
91	67,0	15,7491	8,8130	657,8	551,9	0,0805	340,2	0,1393	14,5%	16,11	-0,34	0,38
92	68,0	15,2845	8,8654	661,7	563,4	0,0745	341,2	0,1293	13,0%	16,11	-0,34	0,38
93	69,0	15,5841	8,8860	654,7	556,1	0,0777	342,2	0,1297	13,2%	16,81	0,36	0,41
94	55,0	31,5245	17,7597	656,4	459,8	0,1597	328,2	0,2587	41,3%	16,62	0,17	0,19
95	54,0	31,5445	17,8471	654,3	458,2	0,1590	327,2	0,2580	42,4%	16,53	0,08	0,09
96	52,0	31,9954	17,7929	667,2	465,3	0,1648	325,2	0,2657	46,9%	16,54	0,09	0,11

Apêndice B - Medição do volume do vaso não-flangeado

n	T _{amb} [°C]	Pesagem hexano		Vácuo		n	T	ΔP	P _{relativa} %	V [L]			Razão
		m _{hexa} [g]	m _{vaso} [g]	P ₀ [mmHg]	P ₁ [mmHg]							Desvio	
1	25,5	18,7167	13,4666	711,0	634,0	0,0609	298,7	0,1013	46,5%	14,73	-1,16		1,22
2	23,2	21,4450	13,6736	711,2	590,0	0,0902	296,4	0,1595	75,5%	13,74	-2,15		2,26
3	23,8	20,2020	13,6886	716,3	621,8	0,0756	297,0	0,1243	61,7%	14,80	-1,09		1,14
4	26,0	19,9854	13,7139	713,0	622,0	0,0728	299,2	0,1197	54,4%	14,91	-0,98		1,03
5	23,2	20,6384	13,8160	656,2	581,6	0,0792	296,4	0,0982	66,2%	19,60	3,71	3,91	
6	23,9	18,5832	13,7799	661,5	591,8	0,0557	297,1	0,0917	45,3%	14,81	-1,08		1,14
7	24,0	18,8440	13,7875	662,7	583,4	0,0587	297,2	0,1043	47,5%	13,70	-2,18		2,30
8	23,9	18,3705	13,7345	661,4	593,4	0,0538	297,1	0,0895	43,8%	14,65	-1,24		1,31
9	25,2	18,6800	13,8112	661,6	594,1	0,0565	298,4	0,0888	43,6%	15,56	-0,32		0,34
10	24,9	18,3928	13,8268	663,1	598,7	0,0530	298,1	0,0847	41,4%	15,28	-0,60		0,64
11	25,1	18,6626	13,8303	662,6	595,6	0,0561	298,3	0,0882	43,5%	15,56	-0,33		0,35
12	25,8	18,3721	13,7810	660,1	590,3	0,0533	299,0	0,0918	40,2%	14,22	-1,67		1,76
13	26,1	18,1825	13,8180	662,2	600,3	0,0506	299,3	0,0814	37,7%	15,26	-0,63		0,66
14	26,0	18,3530	13,8610	661,5	595,4	0,0521	299,2	0,0870	39,0%	14,70	-1,19		1,25
15	26,2	18,8441	13,9081	660,6	592,8	0,0573	299,4	0,0892	42,5%	15,76	-0,13		0,13
16	26,1	18,7902	13,9372	660,2	595,5	0,0563	299,3	0,0851	41,9%	16,23	0,35		0,36
17	26,2	18,5590	13,9716	661,6	597,8	0,0532	299,4	0,0839	39,5%	15,57	-0,32		0,34
18	26,9	18,2111	13,9216	662,4	593,3	0,0498	300,1	0,0909	35,9%	13,47	-2,42		2,55
19	26,5	18,1582	14,1201	657,3	600,1	0,0469	299,7	0,0753	34,3%	15,30	-0,59		0,62
20	26,1	18,9831	13,9571	660,7	591,4	0,0583	299,3	0,0912	43,4%	15,70	-0,19		0,20
21	26,0	18,7361	14,0124	661,1	590,3	0,0548	299,2	0,0932	41,0%	14,44	-1,45		1,53
22	26,1	21,1015	13,6009	663,5	572,9	0,0870	299,3	0,1192	64,8%	17,92	2,03		2,14
23	26,0	20,5526	13,6580	663,3	570,4	0,0800	299,2	0,1222	59,8%	16,06	0,17		0,18
24	27,0	20,3225	13,6751	663,1	569,8	0,0771	300,2	0,1228	55,4%	15,47	-0,42		0,44
25	27,1	20,4758	13,6941	662,6	574,3	0,0787	300,3	0,1162	56,3%	16,68	0,79		0,83
26	28,0	20,9409	13,7615	662,2	576,2	0,0833	301,2	0,1132	57,6%	18,18	2,29		2,42

n	T _{amb} [°C]	Pesagem hexano		Vácuo		n	T [K]	AP [atm]	P _{relativa} %	Razão	
		m _{hexa} [g]	m _{hexa} [g]	P ₀ [mmHg]	P ₁ [mmHg]					V [L]	Desvio
27	27,6	20,6116	13,7640	662,1	574,4	0,0795	300,8	0,1154	55,8%	16,98	1,10
28	27,2	19,5941	11,3708	661,9	557,0	0,0954	300,4	0,1380	68,0%	17,03	1,14
29	27,5	17,7471	12,3234	661,1	585,6	0,0629	300,7	0,0993	44,4%	15,62	-0,27
30	28,0	17,9915	12,3173	661,1	579,1	0,0658	301,2	0,1079	45,5%	15,07	-0,82
31	27,9	18,5716	12,3527	662,6	576,9	0,0722	301,1	0,1128	50,1%	15,80	-0,09
32	27,3	17,8526	12,3621	661,2	584,3	0,0637	300,5	0,1012	45,3%	15,51	-0,37
33	27,0	19,9036	14,1471	659,1	582,2	0,0668	300,2	0,1012	48,0%	16,25	0,36
34	27,1	20,7215	14,2370	660,8	569,4	0,0753	300,3	0,1203	53,9%	15,41	-0,48
35	27,2	20,2283	14,2510	656,8	572,7	0,0694	300,4	0,1107	49,5%	15,44	-0,45
36	27,2	20,0130	14,3218	660,4	578,8	0,0660	300,4	0,1074	47,1%	15,15	-0,74
37	27,5	19,9601	14,0301	654,8	572,8	0,0688	300,7	0,1079	48,5%	15,72	-0,16
38	27,5	20,2040	14,0882	654,1	565,7	0,0710	300,7	0,1163	50,0%	15,04	-0,85
39	27,1	20,6332	14,0328	655,6	562,1	0,0766	300,3	0,1230	54,8%	15,33	-0,56
40	27,0	19,8845	13,9031	655,7	575,4	0,0694	300,2	0,1057	49,9%	16,17	0,28
41	27,0	19,6216	13,9317	654,3	576,4	0,0660	300,2	0,1025	47,5%	15,86	-0,03
42	27,0	20,2690	13,9328	654,2	565,0	0,0735	300,2	0,1174	52,8%	15,42	-0,47
43	25,4	19,8986	13,7517	662,6	576,4	0,0713	298,6	0,1134	54,6%	15,40	-0,49
44	25,4	20,2305	13,8401	659,5	577,2	0,0742	298,6	0,1083	56,8%	16,77	0,88
45	25,6	20,5404	13,8630	658,2	569,9	0,0776	298,8	0,1162	58,9%	16,35	0,47
46	25,8	20,0790	13,8740	655,6	572,5	0,0720	299,0	0,1093	54,3%	16,14	0,26
47	25,8	20,4850	13,9128	655,1	567,7	0,0763	299,0	0,1150	57,5%	16,26	0,37
48	26,0	20,7886	13,8429	659,3	568,8	0,0806	299,2	0,1191	60,3%	16,61	0,72
49	26,0	20,3454	13,8850	658,3	574,1	0,0750	299,2	0,1108	56,1%	16,60	0,71
50	26,0	20,4088	14,0040	659,2	571,8	0,0743	299,2	0,1150	55,6%	15,86	-0,03
51	26,0	20,6560	14,0690	650,8	562,2	0,0764	299,2	0,1166	57,2%	16,09	0,20
52	26,1	20,7565	13,9504	662,2	571,2	0,0790	299,3	0,1197	58,8%	16,19	0,30
53	26,2	20,2720	14,0286	654,5	571,1	0,0725	299,4	0,1097	53,7%	16,21	0,32
54	26,4	19,8100	13,9730	661,5	581,2	0,0677	299,6	0,1057	49,8%	15,75	-0,14
55	26,0	20,2360	13,9388	651,2	566,4	0,0731	299,2	0,1116	54,6%	16,07	0,18

n	T _{amb} [°C]	Pesagem hexano		Vácuo		n	T [K]	AP [atm]	P _{relativa} %	V [L]		Razão
		m _{hexa} [g]	m _{azul} [g]	P ₀ [mmHg]	P ₁ [mmHg]					Desvio		
56	26.0	21,1086	14,0397	655,9	561,9	0,0820	299,2	0,1237	61,3%	16,27	0,38	0,40
57	26.0	20,5376	14,0418	655,1	567,1	0,0754	299,2	0,1158	56,4%	15,97	0,08	0,09
58	25,9	20,1911	14,0096	652,8	570,1	0,0717	299,1	0,1088	53,8%	16,17	0,28	0,29
59	26,0	20,9683	14,0477	651,5	559,1	0,0803	299,2	0,1216	60,0%	16,20	0,32	0,33
60	26,0	20,7880	13,9587	658,2	567,8	0,0793	299,2	0,1189	59,3%	16,34	0,46	0,48
61	26,0	20,5176	14,0236	654,5	569,2	0,0754	299,2	0,1122	56,3%	16,47	0,58	0,61
62	52,0	14,5220	8,4474	656,2	561,4	0,0705	325,2	0,1247	20,8%	15,07	-0,82	0,86
63	55,0	14,9265	8,4642	656,9	551,2	0,0750	328,2	0,1391	20,1%	14,51	-1,38	1,45
64	55,0	15,1443	8,4570	657,4	558,5	0,0776	328,2	0,1301	20,8%	16,05	0,16	0,17
65	53,0	14,9403	8,4968	668,9	576,5	0,0748	326,2	0,1216	21,3%	16,45	0,56	0,59
66	55,0	15,1785	8,5322	660,0	566,1	0,0771	328,2	0,1236	20,6%	16,80	0,91	0,96
67	59,0	14,7358	8,4829	668,5	575,5	0,0726	332,2	0,1224	17,2%	16,15	0,26	0,28
68	57,0	13,9847	8,5336	667,7	584,5	0,0633	330,2	0,1095	15,9%	15,64	-0,24	0,26
69	58,0	15,0683	8,5475	664,7	564,8	0,0757	331,2	0,1314	18,4%	15,63	-0,26	0,27
70	57,0	15,0250	8,5593	664,3	567,7	0,0750	330,2	0,1271	18,9%	15,98	0,09	0,10
71	56,0	15,1633	8,5894	664,8	566,9	0,0763	329,2	0,1288	19,8%	15,99	0,10	0,10
72	61,0	15,0243	8,5667	665,7	575,9	0,0749	334,2	0,1182	16,7%	17,38	1,49	1,57
73	63,0	15,0025	8,5564	659,6	563,5	0,0748	336,2	0,1264	15,7%	16,31	0,42	0,44
74	64,0	15,4474	8,8354	636,9	533,6	0,0767	337,2	0,1359	15,6%	15,61	-0,28	0,30
75	65,0	15,1062	8,8565	661,1	570,4	0,0725	338,2	0,1193	14,3%	16,85	0,96	1,01
76	67,0	15,7150	8,8845	662,6	556,6	0,0793	340,2	0,1395	14,8%	15,85	-0,04	0,04
77	66,0	15,3316	8,8914	660,6	560,2	0,0747	339,2	0,1321	14,3%	15,73	-0,15	0,16
78	65,0	15,5781	8,8507	656,2	551,7	0,0781	338,2	0,1375	15,4%	15,74	-0,14	0,15
79	69,0	15,5767	8,8766	651,7	563,3	0,0778	342,2	0,1163	13,7%	18,76	2,87	3,02
80	68,0	15,3326	8,9360	657,2	557,5	0,0742	341,2	0,1312	13,4%	15,83	-0,06	0,06
81	67,0	15,5850	8,9483	663,1	561,5	0,0770	340,2	0,1337	14,4%	16,07	0,18	0,19
82	72,0	15,2401	8,9670	663,4	566,7	0,0728	345,2	0,1272	11,8%	16,19	0,31	0,32
83	70,0	15,3297	8,9839	658,5	562,9	0,0736	343,2	0,1258	12,6%	16,47	0,59	0,62
84	75,0	15,4585	8,8463	672,5	568,5	0,0767	348,2	0,1368	11,4%	16,01	0,12	0,13

n	T _{amb} [°C]		Pesagem hexano		Vácuo		n	T [K]	ΔP [atm]	P _{relativa} %	Razão	
	m _{balão} [g]	m _{hexano} [g]	P ₀ [mmHg]	P ₁ [mmHg]							V [L]	Desvio
85	74,0	15,6130	8,8577	664,8	558,1	0,0784	347,2	0,1404	12,0%	15,90	0,01	0,01
86	71,0	15,6890	8,8810	665,8	563,5	0,0790	344,2	0,1346	13,1%	16,56	0,68	0,71
87	72,0	15,1330	8,9310	668,8	572,7	0,0720	345,2	0,1264	11,6%	16,11	0,22	0,23
88	74,0	15,0601	8,9192	667,6	570,3	0,0713	347,2	0,1280	10,9%	15,85	-0,04	0,04
89	77,0	15,3553	8,9991	665,9	564,4	0,0738	350,2	0,1336	10,4%	15,86	-0,03	0,03
90	78,0	15,4501	9,0021	659,6	562,1	0,0748	351,2	0,1283	10,3%	16,80	0,91	0,96

Apêndice C - Determinação do volume específico - Sem amostra

Dados do Experimento					Variação de Pressão		V _{nr} [L] = 15,814	Desvio	
Nº	T [°C]	P ₀ [mmHg]	P ₁ [mmHg]	P ₂ [mmHg]	□ P ₁ [atm]	□ P ₂ [atm]			
1	23,1	627,9	2,5	315,7	0,823	0,411	0,536	15,864	1,17
2	23,2	630,6	2,2	316,2	0,827	0,414	0,538	15,794	0,21
3	23,0	639,4	-0,5	318,3	0,842	0,423	0,548	15,700	1,04
4	23,0	631,1	17,8	323,8	0,807	0,404	0,525	15,747	0,42
5	50,0	638,8	5,8	319,9	0,833	0,420	0,497	15,576	2,73
6	56,0	627,1	-0,2	312,9	0,825	0,413	0,484	15,758	0,26
7	57,0	632,8	5,9	319,1	0,825	0,413	0,482	15,789	0,15
8	58,0	633,4	2,8	318,6	0,830	0,414	0,483	15,864	1,17
9	59,0	636,9	5,3	321,8	0,831	0,415	0,483	15,884	1,44
10	52,0	640,2	0,8	321,1	0,841	0,420	0,499	15,873	1,29
11	51,0	632,3	0,5	315,7	0,831	0,417	0,495	15,744	0,46
12	53,0	635,8	1,9	318,6	0,834	0,417	0,493	15,789	0,15
13	63,0	646,2	1,1	323,7	0,849	0,424	0,487	15,819	0,55
14	64,0	630,1	0,6	313,9	0,828	0,416	0,474	15,669	1,47
15	65,0	635,6	4,8	320,4	0,830	0,415	0,473	15,834	0,76
16	66,0	634,6	-2,7	314,4	0,839	0,421	0,477	15,661	1,58
17	67,0	640,1	1,7	321,0	0,840	0,420	0,476	15,824	0,62
18	68,0	631,8	1,0	316,2	0,830	0,415	0,469	15,794	0,22
19	69,0	633,3	1,1	317,0	0,832	0,416	0,469	15,794	0,22
20	70,0	644,9	-1,6	322,2	0,851	0,425	0,478	15,868	1,22
21	73,0	630,2	1,2	316,4	0,828	0,413	0,461	15,884	1,44
22	72,0	633,1	-3,0	315,0	0,837	0,419	0,468	15,809	0,42
23	75,0	635,9	2,6	319,0	0,833	0,417	0,462	15,789	0,15

N°	Dados do Experimento				Variação de Pressão		V _{nf} [L] = 15,814		
	T [°C]	P ₀ [mmHg]	P ₁ [mmHg]	P ₂ [mmHg]	□ P ₁ [atm]	□ P ₂ [atm]	n [gmol]	V _{calc} [L]	Desvio
24	76,0	632,8	-2,5	314,4	0,836	0,419	0,462	15,739	0,52
25	74,0	630,1	2,7	316,0	0,826	0,413	0,459	15,773	0,06
26	50,0	640,7	4,0	322,0	0,838	0,419	0,500	15,779	0,02
27	51,5	641,7	4,1	324,1	0,839	0,418	0,498	15,933	2,10
28	53,0	639,2	3,8	320,8	0,836	0,419	0,494	15,744	0,45
29	55,0	637,5	0,2	317,5	0,839	0,421	0,493	15,680	1,32
30	56,0	635,1	2,4	318,3	0,833	0,417	0,488	15,769	0,12
31	57,0	637,8	0,2	318,9	0,839	0,420	0,490	15,804	0,35
32	58,0	640,6	2,7	320,2	0,839	0,422	0,489	15,671	1,45
33	57,0	634,2	2,5	318,6	0,831	0,415	0,486	15,839	0,83
34	62,0	640,2	0,1	319,5	0,842	0,422	0,485	15,750	0,38
35	64,0	638,2	0,6	318,5	0,839	0,421	0,480	15,725	0,72
36	65,0	639,8	0,2	319,4	0,842	0,422	0,480	15,755	0,31
37	66,0	637,8	2,1	319,7	0,836	0,419	0,476	15,789	0,15
38	68,0	638,3	0,9	319,8	0,839	0,419	0,474	15,834	0,75
39	69,0	640,1	0,0	318,8	0,842	0,423	0,475	15,691	1,18
40	70,0	640,0	0,1	318,6	0,842	0,423	0,473	15,671	1,44
41	72,0	638,1	1,8	320,0	0,837	0,419	0,468	15,819	0,55

Apêndice D - Determinação do volume específico - com amostra

Dados do Experimento				Variação de Pressão		V _{at} [L] = 15,814	Desvio
Nº	T [°C]	P ₀ [mmHg]	P ₁ [mmHg]	P ₂ [mmHg]	□ P ₁ [atm]	□ P ₂ [atm]	
1	58,0	565,8	8,4	281,5	0,733	0,374	0,427
2	57,0	567,7	0,2	276,2	0,747	0,384	0,436
3	56,0	572,2	-0,1	277,9	0,753	0,387	0,441
4	55,0	572,3	0,6	278,1	0,752	0,387	0,442
5	54,0	560,0	-1,6	268,8	0,739	0,383	0,436
6	55,0	632,5	-1,2	308,5	0,834	0,426	0,490
7	57,0	599,6	-9,1	288,5	0,801	0,409	0,468
8	57,0	598,0	-0,8	292,7	0,788	0,402	0,460
9	60,0	600,0	-0,5	294,8	0,790	0,402	0,457
10	60,0	609,2	1,7	299,9	0,799	0,407	0,463
11	61,0	611,8	-0,9	299,0	0,806	0,412	0,465
12	62,0	582,0	-2,4	283,4	0,769	0,393	0,442
13	63,0	588,6	2,1	289,1	0,772	0,394	0,443
14	64,0	585,9	-1,5	284,2	0,773	0,397	0,442
15	64,0	596,7	-4,0	289,6	0,790	0,404	0,452
16	65,0	585,6	-8,6	282,5	0,782	0,399	0,446
17	65,0	594,9	-2,8	288,8	0,786	0,403	0,449
18	66,0	592,8	3,2	292,4	0,776	0,395	0,441
19	67,0	613,5	-1,6	292,9	0,809	0,422	0,459
20	68,0	601,6	-1,0	294,9	0,793	0,404	0,448
21	69,0	596,8	-2,4	290,7	0,788	0,403	0,444
22	70,0	599,6	-0,2	293,3	0,789	0,403	0,444
23	71,0	601,7	-1,4	291,3	0,794	0,408	0,445

N°	Dados do Experimento				Variação de Pressão			V _{inf} [L] = 15,814	
	T [°C]	P ₀ [mmHg]	P ₁ [mmHg]	P ₂ [mmHg]	□ P ₁ [atm]	□ P ₂ [atm]	n [g/mol]	V _{calc} [L]	Desvio
24	72,0	599,2	0,5	291,0	0,788	0,406	0,440	14,906	0,84
25	73,0	605,2	-0,4	293,3	0,797	0,410	0,444	14,891	0,90
26	74,0	610,2	-4,8	295,7	0,809	0,414	0,450	15,110	0,07
27	75,0	603,1	0,1	296,2	0,793	0,404	0,439	15,257	0,49
28	76,0	597,7	-3,2	291,1	0,791	0,403	0,437	15,179	0,20
29	77,0	601,2	-2,8	300,7	0,795	0,395	0,438	15,972	3,20
30	78,0	600,7	-1,1	293,2	0,792	0,405	0,435	15,135	0,03
31	57,0	597,6	2,1	295,8	0,784	0,397	0,458	15,389	0,99
32	59,0	604,4	-2,2	295,9	0,798	0,406	0,463	15,281	0,58
33	60,0	602,4	-1,9	295,8	0,795	0,403	0,460	15,355	0,86
34	61,0	607,4	-0,9	299,6	0,800	0,405	0,462	15,439	1,18
35	62,0	601,7	-2,7	293,9	0,795	0,405	0,458	15,238	0,42
36	63,0	601,5	-4,3	292,9	0,797	0,406	0,457	15,230	0,39
37	64,0	602,2	0,2	295,7	0,792	0,403	0,453	15,246	0,45
38	65,0	601,6	-1,3	292,7	0,793	0,406	0,452	15,051	0,29
39	65,0	601,7	-1,2	294,1	0,793	0,405	0,452	15,181	0,20
40	66,0	597,7	-8,7	289,8	0,798	0,405	0,454	15,331	0,77
41	62,0	600,7	3,6	299,2	0,786	0,397	0,452	15,504	1,43
42	63,0	602,1	-1,8	296,8	0,795	0,402	0,456	15,467	1,28
43	64,0	609,0	-1,9	299,8	0,804	0,407	0,460	15,430	1,15
44	65,0	603,8	-3,0	295,6	0,798	0,406	0,455	15,321	0,73
45	66,0	602,2	0,2	298,1	0,792	0,400	0,450	15,491	1,38
46	67,0	601,8	0,2	296,2	0,792	0,402	0,449	15,317	0,72
47	68,0	605,6	0,4	295,3	0,796	0,408	0,450	15,029	0,37
48	69,0	601,9	2,2	297,5	0,789	0,401	0,445	15,341	0,81
49	70,0	603,8	0,2	298,2	0,794	0,402	0,446	15,420	1,11

N°	Dados do Experimento				Variação de Pressão		$V_m [L] = 15,814$	$V_{calc} [L]$	Desvio
	T [°C]	P ₀ [mmHg]	P ₁ [mmHg]	P ₂ [mmHg]	$\square P_1$ [atm]	$\square P_2$ [atm]			
50	71,0	607,2	0,1	298,8	0,799	0,406	0,448	15,316	0,72
51	22,0	618,5	-1,8	297,4	0,816	0,423	0,533	14,735	1,49
52	22,0	617,3	-2,3	295,9	0,815	0,423	0,533	14,672	1,73
53	22,3	642,8	-0,4	309,6	0,846	0,438	0,552	14,713	1,57
54	22,4	635,8	-2,4	304,9	0,840	0,435	0,548	14,686	1,67
55	22,5	636,9	2,7	308,9	0,834	0,432	0,544	14,763	1,38
56	22,6	640,7	3,9	311,4	0,838	0,433	0,546	14,767	1,37
57	22,8	641,1	1,3	310,4	0,842	0,435	0,549	14,781	1,31
58	23,0	640,8	2,1	310,4	0,840	0,435	0,547	14,756	1,41

Apêndice E - Determinação da Adsorção

Nº	Dados do Experimento						Variação de Pressão			Pressão Relativa		Adsorção H		
	T [°C]	m _{cheia} [g]	m _{vazia} [g]	P ₀ [mmHg]	P ₁ [mmHg]	P ₂ [mmHg]	T [K]	ΔP ₁ [atm]	ΔP ₂ [atm]	Passo 1	Passo 2	n [gmol]	n _{ads} [gmol]	[g/100g]
1	53,0	15,6140	8,7054	636,1	533,8	579,6	326,2	0,135	0,074	23,0%	11,7%	0,080	-0,0058	-3,3
2	55,0	16,2160	8,7431	634,2	521,2	574,7	328,2	0,149	0,078	23,3%	11,9%	0,087	-0,0033	-1,9
3	57,0	15,8981	8,7906	632,5	518,0	578,9	330,2	0,151	0,071	20,8%	10,7%	0,082	0,0019	1,1
4	59,0	15,6191	8,8684	617,8	514,2	564,7	332,2	0,136	0,070	18,6%	9,5%	0,078	-0,0010	-0,6
5	61,0	16,2023	8,7718	626,9	519,6	573,3	334,2	0,141	0,071	19,3%	9,9%	0,086	0,0066	3,8
6	62,0	16,1020	8,9133	630,1	516,6	575,5	335,2	0,149	0,072	18,1%	9,3%	0,083	0,0026	1,5
7	63,0	16,0251	8,8971	630,2	520,9	576,6	336,2	0,144	0,071	17,4%	8,9%	0,083	0,0036	2,1
8	17,0	31,9290	17,5890	629,6	611,0	613,0	290,2	0,024	0,022	181,3%	92,7%	0,166	0,1380	79,2
9	17,0	32,2680	17,5790	633,6	628,3	628,6	290,2	0,007	0,007	185,7%	95,0%	0,170	0,1619	92,9
10	17,0	31,3110	17,6230	638,8	637,1	635,9	290,2	0,002	0,004	173,0%	88,5%	0,159	0,1539	88,3
11	17,0	31,6450	17,6990	643,8	642,8	643,0	290,2	0,001	0,001	176,3%	90,2%	0,162	0,1605	92,1
12	17,6	31,0620	17,8810	647,2	646,3	645,9	290,8	0,001	0,002	162,4%	83,0%	0,153	0,1507	86,5
13	17,2	46,2410	26,4480	647,2	646,7	646,6	290,4	0,001	0,001	248,1%	126,9%	0,230	0,2287	131,2
14	17,3	45,5130	26,5880	649,2	648,9	649,0	290,5	0,000	0,000	236,2%	120,8%	0,220	0,2193	125,9
15	17,4	46,4120	26,4870	647,1	646,9	647,1	290,6	0,000	0,000	247,6%	126,6%	0,231	0,2312	132,7
16	17,4	46,3490	26,5950	651,1	649,3	649,3	290,6	0,002	0,002	245,5%	125,5%	0,229	0,2262	129,8
17	17,5	46,5650	26,4870	647,3	645,2	645,2	290,7	0,003	0,003	248,5%	127,0%	0,233	0,2294	131,7
18	24,0	16,1101	8,8621	613,3	544,7	567,1	297,2	0,090	0,061	68,5%	32,0%	0,084	0,0070	4,0
19	25,0	15,9561	8,9438	612,8	568,8	579,2	298,2	0,058	0,044	63,6%	35,0%	0,081	0,0255	14,6
20	25,6	15,7922	8,8091	609,8	578,6	584,5	298,8	0,041	0,033	61,9%	31,6%	0,081	0,0290	22,4
21	24,4	15,6845	8,8062	610,2	527,6	552,2	297,6	0,109	0,076	63,9%	32,7%	0,080	-0,0169	-9,7
22	24,8	15,9731	8,8916	610,7	552,1	572,3	298,0	0,077	0,051	64,8%	33,1%	0,082	0,0182	10,5
23	24,8	16,0164	8,7993	610,1	574,3	583,1	298,0	0,047	0,036	66,0%	33,8%	0,084	0,0388	22,3
24	25,0	16,0185	8,7965	610,1	579,7	584,2	298,2	0,040	0,034	65,5%	33,5%	0,084	0,0407	23,4
25	24,8	16,0130	8,7701	611,5	585,5	588,2	298,0	0,034	0,031	66,2%	33,9%	0,084	0,0452	26,0
26	25,0	15,8850	8,7820	630,2	594,1	598,3	298,2	0,048	0,042	64,4%	33,0%	0,082	0,0293	16,8
27	25,0	16,1331	8,9166	628,8	603,2	604,2	298,2	0,034	0,032	65,5%	33,5%	0,084	0,0428	24,6

Dados do Experimento										Variação de Pressão		Pressão Relativa		Adsorção	
Nº	T [°C]	m _{balão} [g]	m _{azua} [g]	P ₀ [mmHg]	P ₁ [mmHg]	P ₂ [mmHg]	T [K]	ΔP ₁ [atm]	ΔP ₂ [atm]	Passo 1	Passo 2	n [gmol]	n _{ads} [gmol]	H [g/100g]	
28	25,1	12,0820	8,8281	634,2	586,5	595,8	298,3	0,063	0,051	29,4%	15,0%	0,038	-0,0261	-15,0	
29	25,0	11,8465	8,7844	649,0	603,1	612,4	298,2	0,060	0,048	27,8%	14,2%	0,036	-0,0254	-14,6	
30	25,1	11,8026	8,7892	650,2	604,5	614,7	298,3	0,060	0,047	27,2%	13,9%	0,035	-0,0241	-13,8	
31	25,0	11,8051	8,7807	644,7	609,5	619,1	298,2	0,046	0,034	27,4%	14,0%	0,035	-0,0075	-4,3	
32	25,0	11,6282	8,8453	657,4	615,2	623,5	298,2	0,056	0,045	25,2%	12,9%	0,032	-0,0241	-13,8	
33	24,6	11,5354	8,8102	652,2	612,1	619,1	297,8	0,053	0,044	25,1%	12,8%	0,032	-0,0235	-13,5	
34	24,6	11,8685	8,8108	651,5	608,9	612,6	297,8	0,056	0,051	28,2%	14,4%	0,035	-0,0293	-16,8	
35	25,5	11,5964	8,7626	639,9	598,4	615,7	298,7	0,055	0,032	25,2%	12,9%	0,033	-0,0073	-4,2	
36	24,8	11,3661	8,7618	640,0	595,4	614,6	298,0	0,059	0,030	23,8%	12,2%	0,030	-0,0121	-6,9	
37	23,7	11,6457	8,7701	649,1	604,4	624,7	296,9	0,059	0,032	27,5%	14,1%	0,033	-0,0074	-4,3	
38	23,1	11,5514	8,7492	645,2	602,3	620,9	296,3	0,056	0,032	27,5%	14,0%	0,033	-0,0082	-4,7	
39	22,4	11,4730	8,7840	640,1	598,9	614,9	295,6	0,054	0,033	27,1%	13,9%	0,031	-0,0111	-6,4	
40	22,4	12,4330	8,7880	640,5	585,0	608,2	295,6	0,073	0,042	36,7%	18,8%	0,042	-0,0119	-6,8	
41	24,7	11,1850	8,7700	638,7	602,3	616,2	297,9	0,048	0,030	22,2%	11,3%	0,028	-0,0095	-5,4	
42	25,0	11,7470	8,7510	639,1	596,7	614,0	298,2	0,056	0,033	27,2%	13,9%	0,035	-0,0070	-4,0	
43	25,0	11,3320	8,7780	639,9	602,3	617,4	298,2	0,049	0,030	23,2%	11,8%	0,030	-0,0078	-4,5	
44	24,5	11,5460	8,8000	640,2	601,5	617,3	297,7	0,051	0,030	25,4%	13,0%	0,032	-0,0063	-3,6	
45	24,0	12,2080	8,7760	640,1	589,5	611,9	297,2	0,067	0,037	32,4%	16,6%	0,040	-0,0073	-4,2	
46	24,0	13,5210	8,7910	642,2	572,0	604,5	297,2	0,092	0,050	44,7%	22,8%	0,055	-0,0081	-4,6	
47	25,2	11,5080	8,7050	640,2	595,4	611,9	298,4	0,059	0,037	25,2%	12,9%	0,033	-0,0145	-8,3	
48	26,0	11,3300	8,7090	644,2	605,6	621,1	299,2	0,051	0,030	22,8%	11,7%	0,030	-0,0079	-4,5	
49	23,0	11,5540	8,6850	636,2	594,3	613,1	296,2	0,055	0,030	28,2%	14,4%	0,033	-0,0054	-3,1	
50	22,6	11,3070	8,7170	651,0	608,8	627,1	295,8	0,056	0,031	25,9%	13,2%	0,030	-0,0100	-5,8	
51	22,5	11,5230	8,7380	644,0	603,0	620,3	295,7	0,054	0,031	28,0%	14,3%	0,032	-0,0076	-4,4	
52	22,8	11,2280	8,7090	655,1	618,6	624,3	296,0	0,048	0,041	25,0%	12,8%	0,029	-0,0224	-12,9	
53	24,5	11,3200	8,7090	638,5	599,5	614,0	297,7	0,051	0,032	24,2%	12,4%	0,030	-0,0105	-6,1	
54	24,8	11,3030	8,7460	638,2	602,5	617,3	298,0	0,047	0,028	23,4%	12,0%	0,030	-0,0051	-2,9	